

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Orgánica I



TESIS DOCTORAL

**Sistemas supramoleculares dador-aceptor basados en
nanoestructuras de carbono**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Sonia Vela Gallego

Directores

Nazario Martín León
Carmen María Atienza Castellanos

Madrid, 2018

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Orgánica I



TESIS DOCTORAL

**SISTEMAS SUPRAMOLECULARES DADOR-ACEPTOR BASADOS
EN NANOESTRUCTURAS DE CARBONO**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

SONIA VELA GALLEGO

DIRECTORES

NAZARIO MARTÍN LEÓN

CARMEN MARÍA ATIENZA CASTELLANOS

Madrid, 2017



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Orgánica

SISTEMAS SUPRAMOLECULARES DADOR-ACEPTOR BASADOS EN
NANOESTRUCTURAS DE CARBONO

TESIS DOCTORAL

SONIA VELA GALLEGO

MADRID, 2017



SISTEMAS SUPRAMOLECULARES DADOR-ACEPTOR BASADOS EN
NANOESTRUCTURAS DE CARBONO

Directores:

Prof. Nazario Martín León

Dr. Carmen María Atienza Castellanos

Memoria para optar al grado de

DOCTORA EN CIENCIAS QUÍMICAS

presenta

Sonia Vela Gallego

MADRID, 2017

A mi familia

Agradecimientos

El presente trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Orgánica de la Universidad Complutense de Madrid bajo la dirección del Prof. Nazario Martín y de la Dra. Carmen Atienza.

En primer lugar, quiero empezar agradeciendo a mis directores de tesis.

Nazario muchísimas gracias por darme la gran oportunidad de trabajar en tu grupo de investigación, y la confianza depositada en mí para realizar este trabajo.

Carmen, muchas gracias por todo, por ayudarme en todos estos años de trabajo, y sobre todo por darme la oportunidad de realizar este trabajo.

En este trabajo también ha participado el grupo de investigación del profesor Dirk Guldi perteneciente a la Universidad Friedrich-Alexander de Erlangen/Nürnberg (Alemania), donde se realizaron los estudios fotofísicos presentados en esta tesis doctoral y al que agradezco dicha contribución.

Así mismo, me gustaría agradecer al profesor Bert W. Meijer de la Universidad Tecnológica de Eindhoven por darme la oportunidad de realizar una estancia en su grupo de investigación. También me gustaría agradecer a los miembros de su grupo de investigación que me acogieron y me ayudaron todo el tiempo que pase allí, Miguel, Beatrice, Bram, Ghislaine, Nic, Ronald, Sabrina, muchas gracias a todos. Quiero agradecer especialmente a José, no solo eres un gran compañero de trabajo sino que también te has convertido en un gran amigo; muchas gracias por todo.

También quiero agradecer a los miembros del CAI de RMN y de masas, sin ellos esta tesis doctoral no hubiese podido realizarse, especialmente a Lola, Ángel y Helena, También agradecer al Centro Nacional de Microscopía, por su ayuda. Además, me gustaría dar las gracias a los técnicos de laboratorio, Javi (mañana), Laura y Javi (tarde).

Beti, Mariangeles, Salvo, Andreas, Ángel, David, Luis, Margarita, gracias por ayudar en todo lo que podáis y vuestra atención porque todo estuviese correcto en el laboratorio.

Y, por supuesto, muchas gracias a mis compañeros de laboratorio, tanto a los que ya no están, Raúl, Helenita, Javi, Helena, Andre, Antonio, María, Jaime, Juan, Vanesa, Juan Luis, Carlos, Enrique, Alberto, Andreita y Luis, como a los que todavía continúan, Sara, Andrés, Valentina, Marta, Agustín, Javi, Chus, Paul, Marta (nueva), Marina, Inés, Rafa, Jose y Javi por hacer del grupo una familia. Sin vosotros estos años no habrían sido tan especiales. Rosa, ¿qué decirte?, muchas gracias por todo, eres lo más, Silvia, recuerda que en diez años tenemos que hacernos un viaje. Muchachito, espero que sigamos creando grandes chistes químicos. Miki, gracias por alimentarme en estos últimos

meses, sin duda eres mi cocinera favorita. Alfonso y Javi (Sevilla) sois capaces de alegrar la tarde más depresiva, muchísimas gracias por eso. Carmen, a ver para cuando un dominion o un dixit, fue un placer trabajar contigo y ahora tenerte como amiga. Laura, sin ti la parte de nanotubos no se habría llevado a cabo, muchas gracias por ser una gran amiga y escuchar mis protestas, y lo más importante, darme caña cuando necesitaba que me espabilaran. Gracias a Virginia, que siempre tiene una chuche para mí cuando lo necesito, y a Ana que siempre te echa una mano con el papeleo.

Además, quiero igualmente agradecer a otros químicos que he conocido a lo largo de los años, Ana, Anto, Alberto, compañero fue un placer vivir contigo, nunca me había divertido tanto con un compañero de piso, Paula, Jorge, Fátima García, Fátima Aparicio, Sara, Javi, Paco, Edu, Gonzalo, Julia, siempre seremos fundadoras de las cenas del mundo, Helena, Yago, Alba, Richard, Edu, Noelia, gracias por acogerme en tu casa fue divertido dormir en suelo, y Constanza, “pichurri”, nuestras quedadas siempre serán las mejores.

Y por supuesto gracias a los no químicos, Karina, Amanda y Manu, gracias por las noches de pizzateca y esos ratos de desconectar. Gracias también a Silvia, Bárbara y Abi, por acogerme como una más, ya tengo casi la nacionalidad canaria. Almu, hembra no me olvido de ti, gracias por hacerme reír siempre. Y a los alcazareños Aurora, Carolina, Joaquín, Chema, siempre dispuestos a una partidita.

Papá y mamá muchas gracias por vuestro apoyo todos estos años, sin vosotros no habría llegado tan lejos. Mamá muchas gracias por ser como eres, y aguantar mi mal humor y mis quejas, por tu ayuda y por estar ahí siempre. Ana, no solo eres mi hermana sino mi mejor amiga, gracias por todas nuestras salidas y las que nos quedan. Pedro e Isa siempre dispuestos a invitarme a una pizza casera, y pasar un rato en familia. Piedad y yaya gracias por vuestro cariño y vuestro apoyo. Me gustaría agradecer a mi abuelo, que aunque ya no esté, ha sido una parte muy importante de mi vida y siempre me ha apoyado en todas mis decisiones, muchas gracias abuelo. Luci y Pilar gracias por acogerme en vuestra casa al principio de este camino.

También quiero agradecer a Mary, Carlos y Patricia, por hacerme un hueco en vuestra familia y tratarme como a una más.

Por último, y no por ello menos importante, Moya, quien ha sido y es mi apoyo, mi fuerza, mi compañero, mi amigo. Sin ti no hubiese llegado hasta aquí, gracias por tu comprensión, tu paciencia, tu bondad. Te quiero mucho, eres lo mejor que me ha pasado.

Sonia Vela Gallego

Tabla de contenidos

Tabla de contenidos

1.	Resumen	5
2.	Summary	13
3.	Acrónimos y abreviaturas.....	19
4.	Introducción	25
5.	Capítulo I. Sistemas fotosintéticos artificiales basado en nanoformas de carbono	29
5.1.	Antecedentes	33
5.1.1.	Cables moleculares.....	33
5.1.2.	Transferencia electrónica fotoinducida	33
5.1.3.	Aceptores de electrones basados en nanoformas de carbono .	38
5.1.4.	Dadores de electrones.....	42
5.1.5.	Sistemas dador-espaciador-aceptor unidos mediante enlace covalente	46
5.1.6.	Sistemas dador-espaciador-aceptor unidos mediante enlaces supramoleculares	52
5.2.	Objetivos	61
5.3.	Parte I: Exposición y discusión de resultados	69
5.3.1.	Tríadas supramoleculares basadas en fullereno C ₆₀ y porfirina	69
5.3.2.	Tríadas supramoleculares basadas en fullereno C ₆₀ y exTTF	82
5.4.	Parte II: Exposición y discusión de resultados	95
5.4.1.	Síntesis de SWCNTs modificados químicamente	95
5.4.2.	Estudio y caracterización de los complejos supramoleculares	96
5.5.	Parte III: Exposición y discusión de resultados.....	111
5.5.1.	Síntesis de fulleropirrolidinas quirales	112
5.5.2.	Estudios de la formación de los complejos supramoleculares	123

Tabla de contenido

5.6.	Conclusiones	133
5.7.	Parte experimental.....	137
5.7.1.	Técnicas generales utilizadas	137
5.7.2.	Síntesis	139
	Síntesis de las díadas supramoleculares	151
6.	Capítulo II. Arquitecturas helicoidales basadas en sistemas discóticos con simetría C_3	165
6.1.	Antecedentes	169
6.1.1.	Introducción	169
6.1.2.	Estructuras helicoidales.....	171
6.2.	Objetivos	191
6.3.	Exposición y discusión de resultados	195
6.3.1.	Síntesis	195
6.3.2.	Estudio del proceso de autoensamblaje.....	199
6.4.	Conclusiones	215
6.5.	Parte experimental.....	219
6.5.1.	Técnicas generales utilizadas	219
6.5.2.	Síntesis	220
7.	Bibliografía	233

Resumen

1. Resumen

SISTEMAS SUPRAMOLECULARES DADOR-ACEPTOR BASADOS EN NANOESTRUCTURAS DE CARBONO

Introducción

Uno de los objetivos de la ciencia es la búsqueda de fuentes de energía alternativas para solucionar la demanda cada vez más creciente de energía. Una fuente de energía inagotable a tener en cuenta es el sol. De ahí que el diseño de sistemas fotosintéticos artificiales capaces de absorber la energía solar para su conversión en energía eléctrica, sea una de las aproximaciones más desarrolladas en las últimas décadas.

Objetivos

Capítulo 1: Estudiar los procesos de transferencia electrónica fotoinducida en una nueva serie de díadas y tríadas supramoleculares (D-s-A) basadas en [60]fullereno y SWCNTs, como unidades aceptoras de electrones, y porfirina y tetratíafulvaleno π -extendido como unidades dadoras de electrones.

Capítulo 2: Síntesis de nuevos agregados helicoidales basados en moléculas discóticas con simetría C_3 funcionalizados con unidades de porfirinas, para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

Resultados y Discusión

Capítulo 1

*Tríadas supramoleculares D-s-A basadas en oligo-*p*-fenileno (oPP) de diferente longitud como espaciador.*

En la primera parte de la presente memoria, se diseñó y sintetizó como unidad aceptoras de electrones, una serie de derivados de [60]fullereno covalentemente unido a un espaciador de tipo oligo-*p*-fenileno (oPP) de diferente longitud con un grupo ácido en posición terminal. También se llevó a cabo la síntesis de la unidad complementaria dadora de electrones basada en porfirina (**42a-b**) o tetratíafulvaleno π -extendido (**53**) funcionalizada con un grupo amidina (Figura 1). El estudio de la formación del complejo supramolecular D-s-A se desarrolló a través de diferentes técnicas espectroscópicas tales como UV-Vis y fluorescencia. Estos estudios revelaron la formación del complejo supramolecular con constantes de asociación en el orden de 10^5 - 10^6 M⁻¹. Estos valores tan altos de la constante de asociación están asociados al fuerte carácter

electrostático del enlace carboxilato-amidina. Además, los estudios fotofísicos mostraron que existía un proceso de transferencia electrónica fotoinducida entre las unidades electroactivas, con tiempos de vida del estado con separación de cargas en el orden de nanosegundos. También se evaluó el comportamiento como cable molecular del sistema oligo-*p*-fenileno obteniéndose valores para el factor de atenuación (β) de $0,07 \pm 0,01 \text{ \AA}^{-1}$.

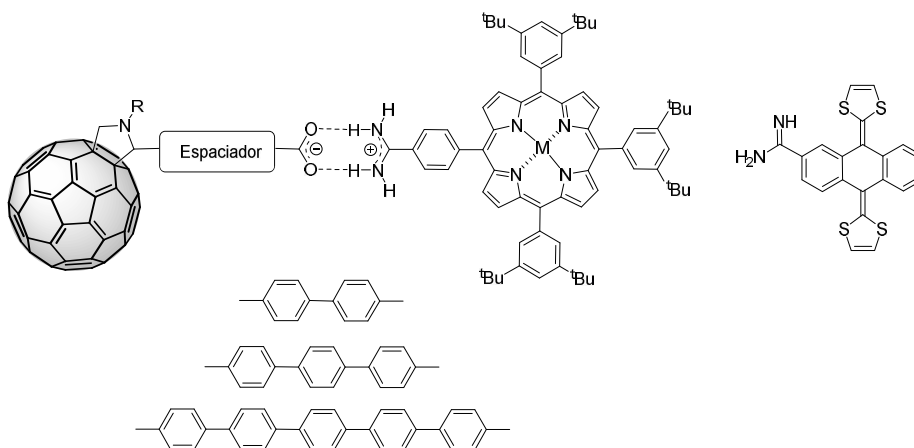


Figura 1. Estructura de las triadas supramoleculares basadas en [60]fullereno y porfirina utilizando como espaciador unidades de oPP con diferente longitud y del derivado de exTTF.

Díadas supramoleculares D-s-A basadas SWCNTs y porfirina como unidades electroactivas.

En esta segunda parte de la presente memoria, se llevó a cabo la síntesis de la segunda serie de díadas supramoleculares utilizando porfirina de H, Zn y Ni (**42a-c**), como unidad dadora de electrones, funcionalizada con un grupo amidina y, nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) (**59**) funcionalizados con un grupo ácido, como unidad aceptora de electrones (Figura 2). Los estudios realizados sobre las díadas supramoleculares en estado sólido a través de TGA, XPS y Raman confirmaron la formación del complejo supramolecular entre SWCNTs y la porfirina. Además, los estudios en disolución a través de espectroscopía de UV-vis y fluorescencia también demostraron la fuerte interacción entre ambas unidades.

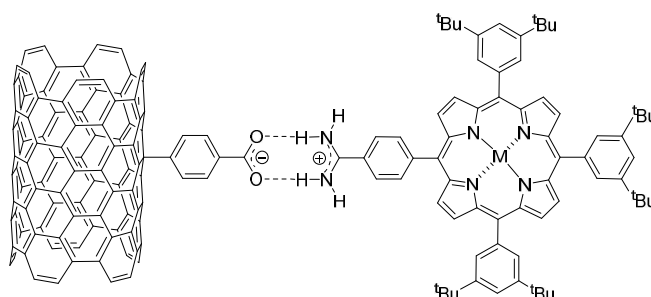


Figura 2. Estructuras de las díadas basadas en SWCNT y porfirina.

Tríadas supramoleculares D-s-A basadas en oligopéptidos de diferente longitud como espaciador.

En esta tercera parte, se sintetizaron una serie de tríadas supramoleculares basadas en porfirina de Zn (ZnP) (**42b**) funcionalizada con un grupo amidina como unidad dadora de electrones y como aceptor de electrones diferentes derivados de C₆₀ enantioméricamente puros (**68a-b** y **69a-b**) (Figura 3). Sin embargo, en este proyecto los derivados de fullereno se encuentran unidos covalentemente a una secuencia peptídica de longitud variable con un grupo ácido en la posición terminal. Los estudios de caracterización del complejo supramolecular en disolución se llevaron a cabo a través de espectroscopía UV-vis, dicroísmo circular (CD) y fluorescencia en dos disolventes, cloroformo (CHCl₃) y metilciclohexano (MCH). Los estudios de UV-vis muestran una disminución y un pequeño desplazamiento de la banda Soret de la porfirina a medida que aumenta la cantidad de fullereno en el medio. Los estudios realizados en CD muestran en todas las tríadas supramoleculares un efecto Cotton negativo a 437 nm y positivo a 420 nm, obteniendo mayor helicidad cuando el disolvente utilizado es MCH. Este hecho indica una transferencia de quiralidad de los derivados de fullereno a la porfirina. Los estudios de fluorescencia muestran una desactivación de la fluorescencia de la porfirina al aumentar la concentración de C₆₀ en el medio, lo que indica una comunicación electrónica entre las unidades electroactivas.

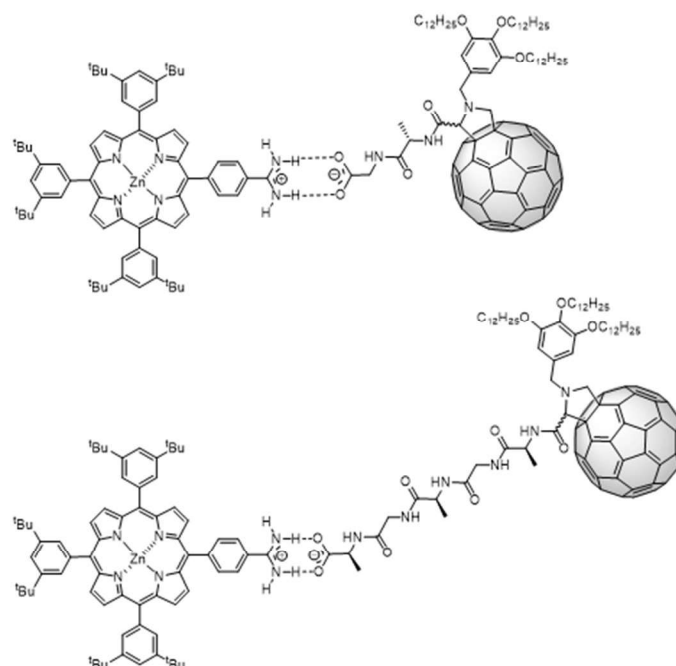


Figura 3. Estructura de las triadas supramoleculares basadas en [60]fullereno y porfirina de Zn utilizando como espaciador unidades peptídicas con diferente longitud.

Capítulo 2

En el segundo capítulo de la presente tesis doctoral, se sintetizaron dos moléculas basadas en benceno 1,3,5-tricaboxamida (BTA) unido covalentemente a través de un enlace amida al 3,3'-diamino-2,2'-bipiridina (Bipy) funcionalizado con una porfirina dotada de cadenas alifáticas aquirales y quirales (**95a-b**). Los estudios realizados en disolución tanto en dicroísmo circular, como en espectroscopía UV-vis mostraron una alta agregación cuando se utilizaban disolventes de tipo alcano. Además, por dispersión dinámica de la luz (DLS) se observaron grandes agregados cuando se utilizaban disolventes de tipo alcano, pequeños agregados cuando el disolvente era de tipo halogenado y ningún tipo de agregado en disolventes aromáticos. También, estudios de temperatura mostraron una alta estabilidad térmica de los agregados. Los estudios de concentración revelaron un mecanismo de polimerización de tipo isodésmico, de acuerdo con lo previamente publicado en la bibliografía para este tipo de sistemas. Por último, estudios de microscopía electrónica de barrido (SEM), muestran la formación de agregados helicoidales a nivel de mesoescala

para ambos compuestos (quiral y aquiral), obteniéndose una estructura de superhélice para el caso del derivado quiral (Figura 4).

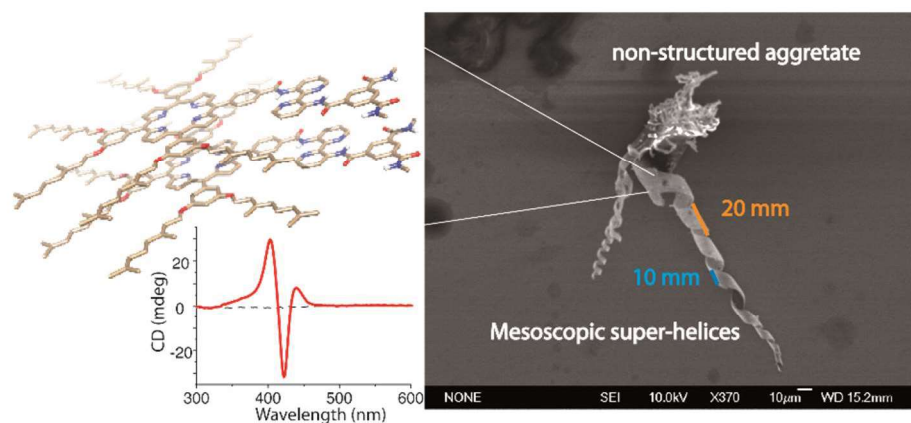


Figura 4. Estructura de **95b**. Espectro de CD de **95b** ($5 \cdot 10^{-6}$ M, heptano). Imagen de SEM de **95b** (1 mg/ml, heptano).

Conclusiones

Capítulo 1: Se han obtenido una gran variedad de nuevas díadas y tríadas supramoleculares basadas en nanoformas de carbono utilizando como espaciador unidades de oligo-*p*-fenileno y secuencias peptídicas de diferente longitud. Se han llevado a cabo estudios tanto del comportamiento de cable molecular de los diferentes espaciadores utilizados como de los procesos de transferencia electrónica fotoinducida entre los sistemas electroactivos.

Capítulo 2: Se han sintetizado moléculas discóticas con simetría C_3 funcionalizadas con porfirina observándose para dichas moléculas la formación de agregados supramoleculares de alta estabilidad térmica con estructuras de tipo helicoidal.

Summary

2. Summary

DONOR-ACCEPTOR SUPRAMOLECULAR SYSTEMS BASED ON CARBON NANOSTRUCTURES

Introduction

One of the main goals in current science is to find an alternative energy source to fulfill the growing energetic demand. The sun is an almost infinite energy source to consider. Hence, the development of new advanced materials capable to mimic the photosynthesis to convert into energy has been widely explored in the last decade. However, nowadays the construction of efficient artificial photosynthetic systems still remains as important challenge.

Objectives

Chapter 1: Study the formation of supramolecular dyads and triads (D-s-A) based on [60]fullerene and SWCNTs, as electron acceptor units, and porphyrin and π -extended tetrathiafulvalene (π -exTTF) as electron donor units using as bridge, oligo-*p*-phenylene (oPP) and peptide sequences.

Chapter 2: Self-assembly of electroactive discotic molecules with C_3 symmetry to achieve the formation of new helical aggregates for their application in optoelectronic devices.

Results and conclusions

Chapter 1

*Supramolecular triads D-s-A based on oligo-*p*-phenylene (oPP) with different length as bridge.*

In this first part, we carried out the synthesis of the supramolecular triads, using porphyrins or π -extended tetrathiafulvalene (exTTF) endowed with an amidine group as electron donor units. For the electron acceptor unit, a new serie of [60]fullerene derivatives functionalized with oligo-*p*-phenylene of different length as bridge and a carboxylic acid group in terminal position were also synthesized (Figure 1). UV-vis and fluorescence experiments show an efficient formation of the supramolecular complexes with a high association constant in the range of 10^5 - 10^6 M⁻¹. This high value is according to the strong bond between carboxylate-amidinium. Photophysical studies show life times of the charge separation state in the range of nanoseconds. Additionally, molecular

wire behaviour for the oPP system was evaluated with an attenuation factor (β) value of $0.07 \pm 0.01 \text{ \AA}^{-1}$.

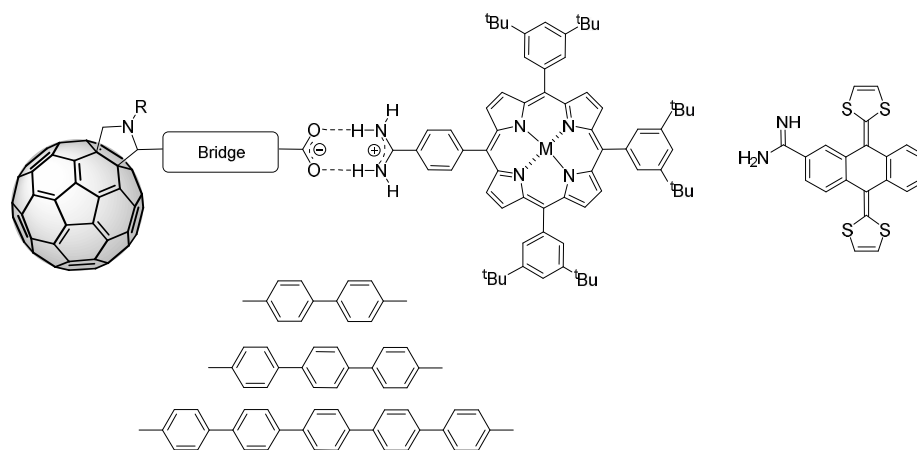


Figure 1. Supramolecular complexes based on [60]fullerene and porphyrin using as bridge oPP with different length.

Supramolecular dyads D-s-A based on SWCNTs and porphyrin as electroactive units.

We have developed the synthesis of supramolecular dyads based on SWCNT functionalized with a carboxylic acid group as electron acceptor unit and different porphyrins (H, Zn and Ni) functionalized with an amidine group as electron donor units (Figure 2). The characterization of the supramolecular complexes was confirmed through different techniques such as TGA, XPS and Raman spectroscopy in solid state and UV-vis and fluorescence spectroscopy in solution. In all experiments, an efficient interaction between the electron donor and the electron acceptor was observed.

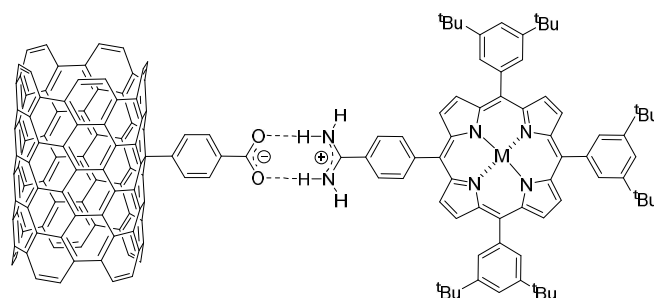


Figure 2. Supramolecular dyads based on SWCNTs and porphyrin.

Supramolecular triads D-s-A based on oligopeptides with different length as bridge.

We focused on studying the formation of supramolecular porphyrin- C_{60} peptide triads through strong hydrogen interactions between a carboxylate-amidinium pair varying the peptide length (Figure 3). The study of supramolecular triads shows that the formation of amidinium-carboxylate pair was efficiently achieved in different solvents. This interaction gives rise to an induced circular dichroic (ICD) signal with a negative Cotton effect at 437 nm and positive at 420 nm in the porphyrin features region for all the supramolecular complexes. This fact indicates a chiral transfer from C_{60} derivatives to the ZnP. Moreover, the fluorescence studies reveal a quenching of the fluorescence porphyrin band when increasing of C_{60} concentration, being this effect higher in MCH than in $CHCl_3$, which is indicative to an electron or energy transfer between the electroactive units.

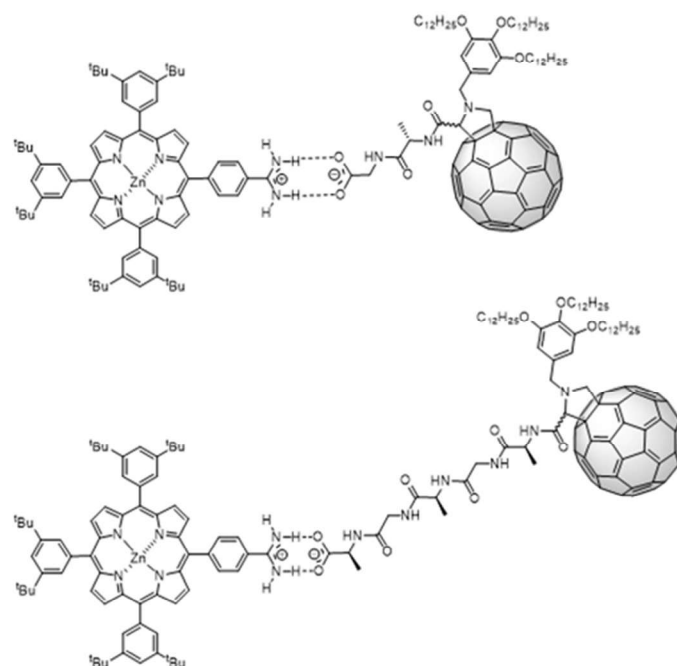


Figure 3 Supramolecular triads based on [60]fullerene and ZnP using as bridge peptides with different length.

Chapter 2

Here we described the synthesis and self-assembly behavior of achiral and chiral C_3 -symmetrical BTA-Bipy cores substituted with three porphyrin units. We hypothesized that the simple combination of the design of the porphyrin

Summary

trimers and BTA–Bipy discotics would result in the formation of triple helical bundles that are more extended than the ones previously reported. UV-Vis and CD studies showed high aggregation and thermal stability of the aggregates formed when alkane type solvents were used. Moreover, an isodesmic polymerization mechanism was established by concentration studies. In addition, dynamic light scattering (DLS) studies reveal the formation of aggregates only in heptane and the presence of small aggregates in halogenated solvents or the molecularly dissolve in aromatic solvents. Finally, the morphology of the aggregates formed by **95b** in heptane was tested using Scanning Electron Microscopy (SEM). SEM images show the formation of super helical structures with an approximate length of 150 nm, with a helical pitch of circa of 20 nm and a width of 10 nm.

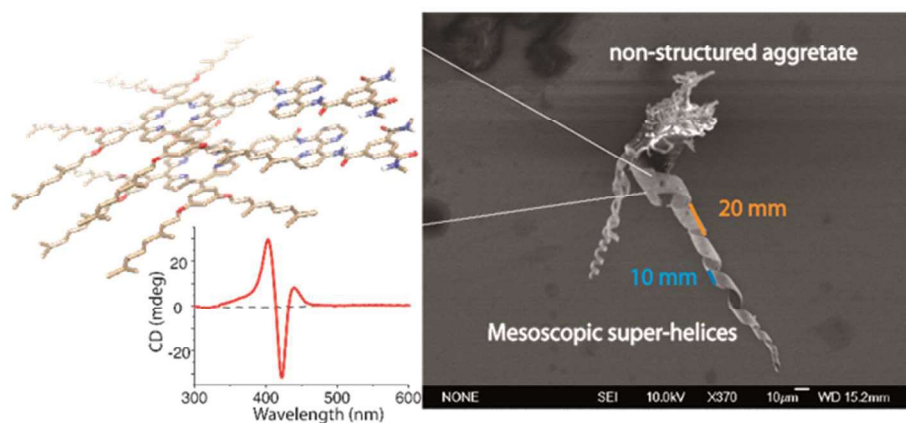


Figure 4. CD spectra of **95b** ($5 \cdot 10^{-6}$ M, heptane). SEM image of superhelix..

Acrónimos y abreviaturas

3. Acrónimos y abreviaturas

Se han utilizado las abreviaturas y acrónimos comunes en química orgánica siguiendo las recomendaciones de “Guidelines for authors”, *J. Org. Chem.*, **2013**, que se pueden encontrar en la página web de la revista (http://pubs.acs.org/paragonplus/submission/joceah/joceah_authguide.pdf).

Además, se han empleado las abreviaturas indicadas a continuación:

A	Aceptor
ADN	Ácido desoxirribonucleico
AFM	Microscopía de fuerza atómica
Ala	Alanina
Bipy	3,3'-Diamino-2,2'-bipiridina
Bodipy	Boro-dipirrometano
BTA	Benceno-1,2,3-tricarboxamida
BuLi	n-Butillitio
CD	Circular dichroism (dicróismo circular)
CL	Cristal líquido
CLD	Cristal líquido discótico
Cryo-TEM	Microscopía de transmisión utilizando criogenización
D	Dador
DIPEA	<i>N,N</i> -diisopropiletilamina
DLS	Dispersión dinámica de la luz
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
D-s-A	Dador-espaciador-Aceptor
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
EM	Espectrometría de masas
Eox	Potencial de oxidación
eq	Equivalentes
Ered	Potencial de reducción

ESI	Electrospray
exTTF	TTF π -extendido
Fmoc	Fluorenilmetiloxycarbonilo
FTIR	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
HBTU	Hexafluorofosfato de <i>o</i> -(benzotriazol-1-il)- <i>N</i> , <i>N</i> , <i>N'</i> , <i>N'</i> , tetrametiluronio
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía
HP	Porfirina libre
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución
Hz	Hertzios
k_a	Constante de asociación
k_{RC}	Constante de recombinación de cargas
k_{SC}	Constante de separación de cargas
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energía
MALDI-TOF	Desorción/ionización láser asistida por matriz
MCH	Metilciclohexano
MHz	MegaHertzios
MWCNT	Nanotubos de carbono de pared multiple
NiP	Porfirina de níquel
oFl	Oligofluorenos
oDCB	<i>Orto</i> -diclorobenceno
oMPE	Oligo- <i>meta</i> -fenilenetinileno
oPP	Oligo- <i>para</i> -fenileno
oPPE	Oligo- <i>para</i> -fenilenetinileno
oPPV	Oligo- <i>para</i> -fenilenvinileno
oPV	Oligofenilenvinileno
oT	Oligotiofeno

oVFI	Oligovinilenfluoreno
pCp	<i>Para</i> -ciclofano
P.f.	Punto de fusión
POM	Microscopía óptica de luz polarizada
ppm	Partes por millón
RC	Recombinación de cargas
<i>rDA</i>	Distancia dador-aceptor
Rdto.	Rendimiento
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
r.p.m.	Revoluciones por minuto
SAXS	Dispersión de Rayos X a bajo ángulo
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SC	Separación de cargas
STM	Microscopía de Efecto Túnel
SWCNT	Nanotubos de carbono de pared simple
^tBu	Terc-butilo
TC	Transferencia de carga
TE	Transferencia electrónica
TEA	Trietilamina
TEM	Microscopía de transmisión electrónica
TFA	Ácido trifluoroacético
TGA	Análisis termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
u.a.	Unidades arbitrarias
UV-Vis	Ultravioleta-visible
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X
ZnP	Porfirina de Zinc

Introducción

4. Introducción

El crecimiento de la población mundial ha sido exponencial en los últimos 30 años, hasta llegar hoy en día a más de siete mil millones de personas. Esto conlleva un aumento de las necesidades básicas, como es la alimentación, la vivienda y la salud, en definitiva, un aumento de las necesidades energéticas del mundo.

Este aumento de la población, incrementa enormemente el consumo de energía y, por consiguiente, el uso de combustibles fósiles, como son el carbón, el petróleo y, el gas natural. Uno de los grandes problemas asociados a la utilización de estas fuentes energéticas es su limitación, ya que estudios recientes determinan que las reservas de combustibles fósiles actuales serán agotadas en unos cien años.



Figura 5. a) Dibujo representativo de la sobrepoblación mundial. b) Ciudad de Tokio.

Pero este no es el único problema ocasionado por el uso de combustibles fósiles. El aumento de CO_2 en la atmósfera, provocado por el aumento en la demanda energética, está provocando un cambio climático, debido al efecto invernadero, que ya fue vaticinado hace 25 años por el astrónomo Carl Sagan en su serie documental *Cosmos*.¹ Además de esto, existen conflictos bélicos derivados del control de las zonas donde se encuentran estas fuentes de combustibles. Un ejemplo es la zona de oriente próximo donde se situann las mayores bolsas de petróleo y gas natural del planeta.

1. a) C. Sagan, *Cosmos*, *Planeta*, **1980**; b) M. Allen, *Nature*, **2005**, 433, 198-198.



Figura 6. Foto representativa del calentamiento global.

Dados estos precedentes, la búsqueda de fuentes de energías alternativas para la sustitución de combustibles fósiles ha sido una de las áreas de investigación más desarrolladas por los científicos en los últimos años. Una de las fuentes de energía más interesantes es la proveniente del Sol. Esta es una fuente inagotable, y si se pudiera aprovechar toda la energía proveniente de él, una sola hora de luz solar que llega a la tierra, proporcionaría suficiente energía para todo un año en todo el planeta.²

La manera en la cual la naturaleza aprovecha parte de esta energía solar para transformarla en otro tipo de energía, en este caso química, es la fotosíntesis. Un mayor entendimiento de este proceso podría ayudar a desarrollar nuevas metodologías para un uso más eficiente de la energía solar. La fotosíntesis está compuesta por dos etapas, la primera llamada fotodependiente, es la etapa en la cual la energía solar es captada, y la segunda etapa llamada ciclo de Calvin.³ Por lo tanto, conocer el funcionamiento de la etapa fotodependiente es esencial para el desarrollo de dispositivos que permitan el aprovechamiento de la luz solar. En este proceso, la luz es captada por cromóforos, como son la clorofila a y b o los carotenos, que al absorber la luz ceden electrones. Estos electrones pasan a través de una cascada de aceptores hasta sintetizar ATP y NADHP⁺, ambos compuestos se utilizan para la síntesis de glucosa en la segunda etapa, el ciclo de Calvin.

2. P. N. Pearson, M. R. Palmer, *Nature*, **2000**, 406, 695-699.

3. J. A. Bassham, A. A. Benson, M. Calvin, *J. Biol. Chem.*, **1950**, 185, 781-787.

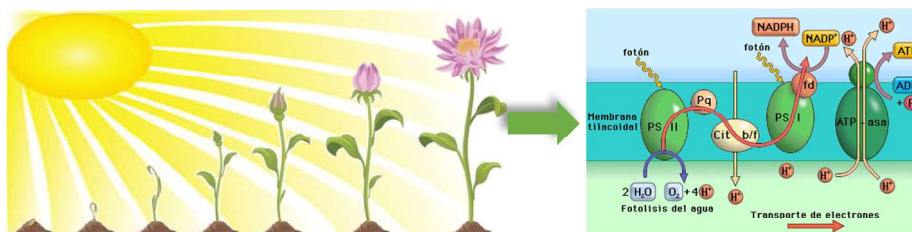


Figura 7. Esquema de la etapa fotodependiente de la fotosíntesis.

Es en el desarrollo de los dispositivos fotosintéticos artificiales donde la nanociencia y la nanotecnología han hecho grandes aportaciones. Para la construcción de estos dispositivos es necesario tener en cuenta dos procesos, el de captación de luz, en el que los cromóforos son responsables y el transporte electrónico fotoinducido, el cual se realiza a través de dadores y aceptores de electrones.

Una excelente opción para el desarrollo de dispositivos basados en dadores y aceptores de electrones, es la utilización de materiales moleculares orgánicos. Esto se debe a la gran variedad de dadores y aceptores conocidos, además de la gran versatilidad sintética para introducir grupos funcionales en dichos compuestos, que ayuden a mejorar su procesabilidad y sus características electrónicas. Algunos ejemplos de dadores electrónicos utilizados son porfirinas, clorofilas, cianinas, tetratíafulvalenos (TTF), etc. Por otro lado, desde su descubrimiento, las nanoformas del carbono como son los fullerenos, nanotubos de carbono o grafeno han sido muy utilizados como aceptores de electrones en este tipo de dispositivos. Además, cabe destacar como aceptores electrónicos las unidades de perileno y perilenbisimidias entre otros.⁴

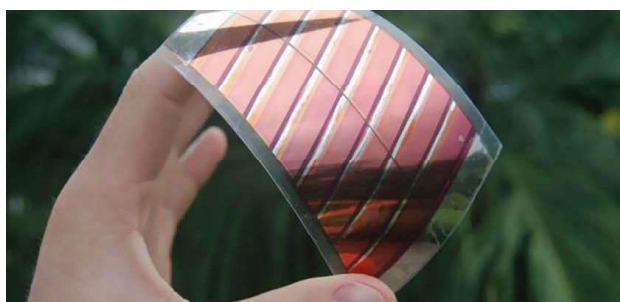


Figura 8. Célula fotovoltaica orgánica.

4. B. C. Thompson, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 58-77.

Introducción

Por lo tanto el objetivo primordial de este trabajo es desarrollar díadas dador-aceptor, utilizando como aceptor de electrones, fullereno y nanotubos de carbono y como unidad dadora de electrones, porfirinas y derivados del tetratíafulvaleno, para posibles aplicaciones en la fabricación de dispositivos fotosintéticos artificiales.

Capítulo I.

*Sistemas fotosintéticos artificiales basados en
nanoformas de carbono*

Capítulo 1. Antecedentes

5.1. Antecedentes

5.1.1. Cables moleculares

Como se ha comentado en la introducción, es necesario mejorar el proceso de transferencia electrónica fotoinducida para desarrollar buenos dispositivos fotovoltaicos. La introducción de un espaciador entre la unidad dadora y la unidad aceptora de electrones es capaz de modificar el mecanismo a través del cual ocurre este proceso.

Un cable en un circuito eléctrico será el componente que transporta la energía eléctrica de un electrodo al otro. En particular, para la electrónica molecular, un cable molecular ha sido definido como una molécula que conduce corriente eléctrica entre dos depósitos de electrones.⁵

Los cables moleculares deben poseer una alta estabilidad química, térmica, fotoquímica y electromagnética. Además, deben ser capaces de transportar carga o energía de forma direccional a distancias nanométricas.⁶

5.1.2. Transferencia electrónica fotoinducida

La transferencia electrónica es un proceso no radiativo que se produce entre dos moléculas o fragmento de una misma molécula, cuando una de ellas, o las dos, son excitadas a través de energía lumínica creando un estado de separación de cargas.⁷

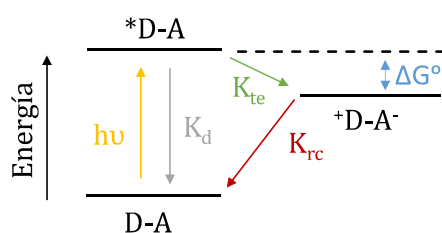


Figura 9. Diagrama de energía del proceso de transferencia electrónica fotoinducida.

La velocidad de transferencia electrónica (k_{te}) está influenciada por la distancia entre las dos moléculas, encontrando dos tipos de mecanismos según la

5. A. Nitzan, M. A. Ratner, *Science*, **2003**, 300, 1384-1389.
6. W. B. Davis, W. A. Svec, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *Nature*, **1998**, 396, 60-63.
7. K. A. Mazzio, C. K. Luscombe, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 78-90.

fortaleza de esta dependencia. Antes de explicar detenidamente los dos tipos de mecanismos, es interesante señalar que, debido a esta dependencia de la velocidad de transferencia de carga con la distancia, es necesario la introducción de un espaciador o cable molecular entre el dador y el aceptor para determinar estas propiedades. En primer lugar, cabe destacar que la constante cinética k_{te} viene definida por la siguiente ecuación:

$$k_{te} = k_0 e^{\beta r_{DA}} \quad (1)$$

Donde k_0 es un parámetro de desactivación de los procesos de transferencia de carga y dependiente de la distancia r_{DA} , por lo que este valor debe ser pequeño para que los procesos de ET se realicen de forma efectiva. β se denomina “factor de atenuación” y es un parámetro que se utiliza para determinar la eficacia del cable molecular. De este modo, un buen cable molecular deberá tener un valor de β pequeño, ya que a menor valor de β mayor es la distancia que puede recorrer el electrón sin sufrir penalización. Un buen cable molecular debe tener un valor del factor de atenuación próximo a cero. Si los valores de β son muy pequeños, se encuentran en un límite denominado camino- π a través del cual los electrones viajan coherentemente.⁸ Además, el factor de atenuación no se considera un parámetro intrínseco del cable molecular sino del sistema en su conjunto.⁹

Como se ha dicho anteriormente, los mecanismos de transferencia electrónica son dos:

- *Mecanismo supercanje o de efecto túnel*; el término supercanje fue acuñado por primera vez por Kramers en 1934¹⁰ y posteriormente por Anderson.¹¹ En la transferencia de carga mediante este mecanismo la carga nunca va a estar localizada en el espaciador. Por lo tanto, los estados detectados son aquellos en los que el dador está cargado positivamente y el aceptor está cargado negativamente. Los estados de carga formados durante este mecanismo se denominan estados virtuales.

8. F. C. Grozeman, Y. A. Berlin, L. D. A. Siebbeles, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 10903-10909.

9. D. M. Guldi, B. M. Illescas, C. M. Atienza, M. Wielopolski, N. Martín, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1587-1597.

10. H. A. Kramers, *Physica*, **1934**, *1*, 182-192.

11. a) P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **1950**, *79*, 350-356; b) P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **1959**, *115*, 2-13.

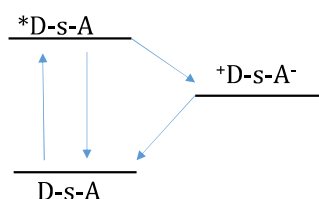


Figura 10. Transferencia electrónica a través de mecanismo supercanje.

- *Mecanismo de transferencia de carga incoherente o secuencial*; las interacciones por supercanje se van reduciendo a medida que aumenta la distancia entre la unidad dadora y la unidad aceptora de electrones. Según Jotner y col.¹² el mecanismo de transferencia de carga de manera secuencial ocurre cuando: i) la diferencia energética entre el dador y el cable molecular es muy pequeña, ii) hay un solapamiento vibracional de los estados de los pares iónicos formados cuando la carga se mueve de subunidad en subunidad del espaciador, iii) existe un solapamiento vibracional de los estados de los pares iónicos en los que la carga se localiza en el extremo del espaciador unido al aceptor.

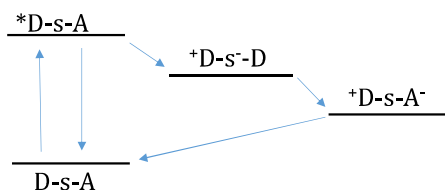


Figura 11. Transferencia electrónica a través de un mecanismo de tipo incoherente.

Para este tipo de mecanismo, la transferencia electrónica donde se crea el estado de separación de cargas con el dador cargado de forma positiva y el aceptor con carga negativa, ocurre en dos pasos. Al irradiar el sistema, el dador se excita y se produce una primera transferencia electrónica entre el dador y el cable molecular o espaciador, creándose un primer estado con separación de cargas entre el dador y el espaciador. A continuación, ocurre una segunda transferencia electrónica entre el espaciador y la unidad aceptora creándose el estado de separación de cargas donde ahora el dador posee carga positiva y el aceptor carga negativa.

12. J. Jortner, M. Bixon, T. Langenbacher, M. E. Michel-Beyerle, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1998**, 95, 12759-12765.

Se podría decir que, en un régimen donde el salto de energía entre los estados iniciales o intermedios sea elevado, el mecanismo de tipo supercanje es el más efectivo. Mientras que si dicho salto de energía es comparable a la energía de reorganización de la molécula, se produciría una competencia entre el mecanismo supercanje y secuencial.

También es importante señalar los factores que van a influir en el tipo de mecanismo que se va a llevar a cabo en los diferentes sistemas.

1. Acoplamiento electrónico: Si el cable molecular es energéticamente accesible y posee un buen acoplamiento de las unidades electroactivas, el mecanismo predominante es de tipo incoherente. Cabe destacar que las unidades electroactivas deben poseer buenos acoplamientos para que se pueda llevar a cabo la transferencia electrónica, siendo esto independiente del mecanismo.
2. Niveles de energía adecuados: La energía de inyección de carga viene descrita por las energías de los orbitales frontera del espaciador, y es relativo al nivel de Fermi de las unidades dadora y aceptora.
3. Energía de reorganización: Cuando la diferencia energética entre el LUMO del espaciador y el nivel de Fermi del dador o el aceptor (dicha energía debe ser similar) es grande, el proceso de transporte electrónico ocurre a través de un mecanismo supercanje. Por el contrario, si esta diferencia energética es similar, el mecanismo será de tipo incoherente.

Una vez presentado el tipo de mecanismo de transferencia electrónica y los factores que van a favorecer uno u otro mecanismo, pasamos a mostrar las diferentes aproximaciones que encontramos en la bibliografía para estudiar el comportamiento de un sistema como cable molecular. Cabe destacar dos tipos de aproximaciones posibles.

- La primera de estas aproximaciones son los sistemas de unión molecular, en los que moléculas sencillas o pequeños grupos de moléculas conducen la corriente eléctrica entre dos electrodos.¹³ Estos sistemas sufrieron un gran desarrollo tras el descubrimiento del microscopio de efecto túnel (STM) por Binnig y Rohrer.¹⁴ Gracias a esta técnica y a estudios teóricos se ha podido observar que la resistencia en los cables moleculares no aumenta con la distancia, como sí ocurre en el caso de los cables metálicos. Un ejemplo de este

13. M. Mayor, H. B. Weber, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, *43*, 2882-2884.

14. G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, **1982**, *49*, 57-61.

tipo de sistemas es el publicado recientemente por Yu y *col.*¹⁵ obteniendo un valor para el factor de atenuación de $0,088 \pm 0,007 \text{ \AA}^{-1}$, utilizando los sistemas mostrados en la Figura 12. Este tipo de sistemas poseen potenciales aplicaciones en dispositivos microelectrónicos, como pueden ser las memorias

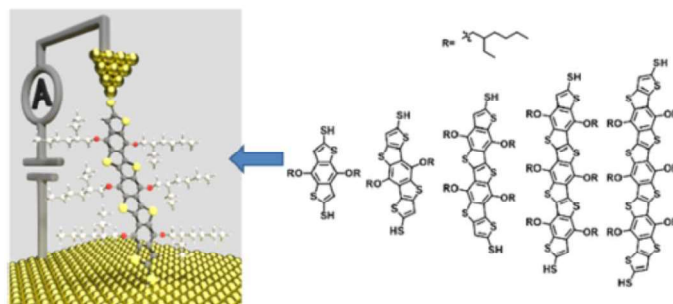


Figura 12. Representación de los estudios realizados en STM y estructuras de los cables moleculares basados en tiofeno.

electrónicas.

- La segunda aproximación y más relevante para aplicaciones en dispositivos optoelectronicos como las células solares son los sistemas dador-aceptor unidos a través de un cable molecular (D-s-A). En este tipo de aproximación podemos encontrar dos formas de unión, el dador y el aceptor unidos covalentemente a través del cable molecular o bien unidos a través del cable molecular supramolecularmente.

Para el diseño de este tipo de sistemas D-s-A se deben tener en cuenta varios factores, como un buen acoplamiento entre la unidad dadora y aceptora de electrones y el cable molecular, donde las diferencias energéticas entre el HOMO y el LUMO deberían estar en torno a 0,3 V. Además, se precisa que en el proceso de transferencia de carga los tiempos de vida del estado de separación de carga sean altos siendo k_{rc} (constante de recombinación de carga) menor que k_{te} para así facilitar que las cargas lleguen a los electrodos.

A través de estudios de espectroscopía de absorción transitoria se obtienen las constantes del estado de separación y de recombinación de carga. Así, realizando una representación del logaritmo k_{te} o k_{rc} frente a la distancia (r_{DA}) se obtiene el valor del factor de atenuación para el estado de separación de

15. Z. Cai, W. Y. Lo, T. Zheng, L. Li, N. Zhang, Y. Hu. L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 10630-10635.

cargas o para el de recombinación. Estos parámetros dependen no solo del cable molecular sino también del dador y aceptor de electrones utilizados.

5.1.3. Aceptores de electrones basados en nanoformas de carbono

El carbono es un elemento muy singular debido a su capacidad de formar cadenas largas que dan lugar a la mayor parte de las moléculas orgánicas que conocemos hoy día. Hasta hace 30 años las únicas formas alotrópicas conocidas del carbono eran el grafito y el diamante. Esto cambió en 1985 con el descubrimiento del fullereno por los premios nobel Kroto, Curl y Smalley.¹⁶ Aunque esta no es la única nanoforma de carbono que constituye la tercera forma alotrópica, ya que se conoce una amplia variedad de nanoestructuras, como son los nanotubos de carbono, las nanocebollas, los nanocuernos, etc (Figura 13).

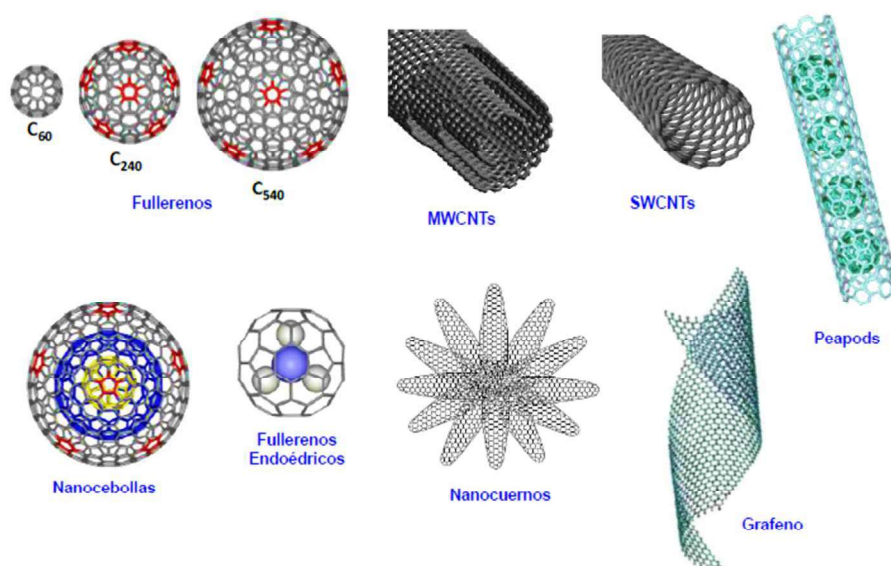


Figura 13. Diferentes nanoformas del carbono.

5.1.3.1. Fullerenos

Los fullerenos son una familia de moléculas en forma de jaula, altamente simétricas, constituidas exclusivamente por átomos de carbono. El más

¹⁶ H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, **1985**, 318, 162-163.

estudiado de los fullerenos es el constituido por 60 átomos de carbono, conocido como C_{60} . Este se caracteriza por una geometría icosaédrica, está compuesto por 12 pentágonos y 20 hexágonos y posee dos tipos de enlaces; los enlaces [6,6] donde la distancia C-C es de 1,37 Å y los [6,5] de 1,45 Å.

La estabilidad de esta molécula se explica gracias a la regla del pentágono aislado descrita por Kroto en 1987.¹⁷ Esta regla dice que cada pentágono debe estar rodeado de cinco hexágonos en una estructura de radialeno para que sea estable. Por tanto, dos pentágonos fusionados generarían enlaces con mucha tensión, y una desestabilización de la nube π del sistema.

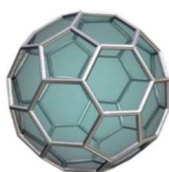


Figura 14. Estructura de $[C_{60}]$ fullereno.

Una de las características que posee el C_{60} es un bajo potencial de reducción. A través de medidas de voltamperometría cíclica y de onda cuadrada se ha visto que el proceso de reducción transcurre por etapas, ganando un electrón en cada etapa del proceso hasta un máximo de seis electrones (Figura 15). Esto se ve favorecido por la baja energía de reorganización. Estudios teóricos muestran un LUMO relativamente bajo en energía y triplemente degenerado, capaz de aceptar hasta seis electrones en disolución.¹⁸

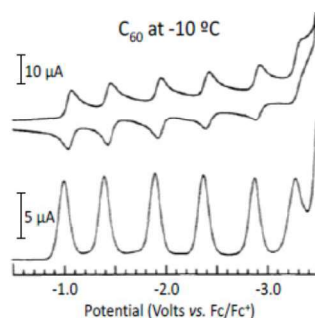


Figura 15. Voltamperograma cíclico y de onda cuadrada a -10°C en MeCN:Tolueno 4:1 (vs. Fc/Fc^+ , Bu_4NPF_6 , 100 mV/s).

17. H. W. Kroto, *Nature* **1987**, 329, 529-531.
18. a) Q. Xie, E. Pérez-Cordero, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 3978-3980; b) N. Martín, L. Sánchez, B. Illescas, I. Pérez, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 2527-2548.

Otra de las propiedades a destacar en el C_{60} es la absorción. Esta se produce principalmente en la zona del ultravioleta entre 190-410 nm, con un coeficiente de extinción molar (ϵ) en torno a $10^2 \sim 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Además, debido a su alta simetría posee transiciones prohibidas (singlete-singlete), que, aunque débiles, son las responsables del color magenta en disolución.¹⁹

5.1.3.2. Nanotubos de carbono de pared simple

Los nanotubos de carbono (CNT) fueron descubiertos por Iijima y Betune en 1991,²⁰ pueden considerarse como una lámina de grafeno enrollada sobre sí misma. Una diferencia fundamental entre los CNT y los fullerenos, es que los CNT no son moléculas discretas con un número determinado de átomos de carbono, por lo que se les considera nanomateriales y no compuestos moleculares.

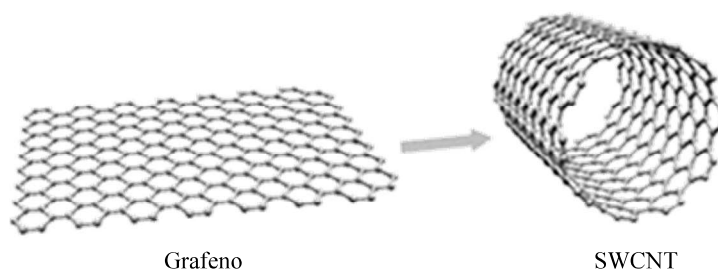


Figura 16. Formación de nanotubo de carbono de pared simple.

Dependiendo del número de láminas de grafeno enrolladas sobre sí mismas los CNT se dividen en dos grupos; los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT), en los que únicamente tenemos una lámina y los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT), en los que se presentan varias láminas enrolladas sobre sí mismas.²¹ En esta memoria nos centraremos en los SWCNT.

-
19. a) *Fullerenes. Chemistry and reactions.*, (Ed. A. Hirsch and M. Brettreich), Wiley-VCH, **2005**; b) D. M. Guldi, N. Martín, *Fullerenes: From Synthesis to Optoelectronic Properties*, Springer, **2002**.
20. a) S. Iijima, *Nature*, **1991**, 354, 56-58. b) S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **1993**, 363, 603-605; c) D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vázquez, *Nature*, **1993**, 363, 605-607.
21. D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Rev.*, **2006**, 106, 1105-1136.

Las características que hacen de los SWCNT materiales tan interesantes se detallan a continuación:

- Son extremadamente duros y resistentes frente a fuerzas aplicadas a lo largo de su eje.
- Son flexibles: pueden ser elongados, girados y doblados perpendicularmente a su eje y volver a su posición inicial.
- Son muy buenos conductores térmicos.
- Son conductores de la electricidad, existiendo dos tipos de comportamiento; semiconductores y metálicos.

El comportamiento metálico y semiconductor viene definido por la geometría y la quiralidad del nanotubo de carbono. Estas características quedan determinadas por el vector (n,m) a lo largo del cual la lámina de grafeno se enrolla para formar un cilindro que da lugar a los SWCNT (Figura 17). Así, cuando se presenta la situación en la que $n = m$ los nanotubos son de tipo *armchair*, para el caso de los nanotubos tipo *zigzag* m debe que ser igual a cero y por último, los nanotubos quirales deben cumplir que $n > m > 0$. Además, si $m - n$ es múltiplo de 3 tendremos nanotubos con comportamiento metálico, si no se cumple esta proporción estos serán semiconductores.

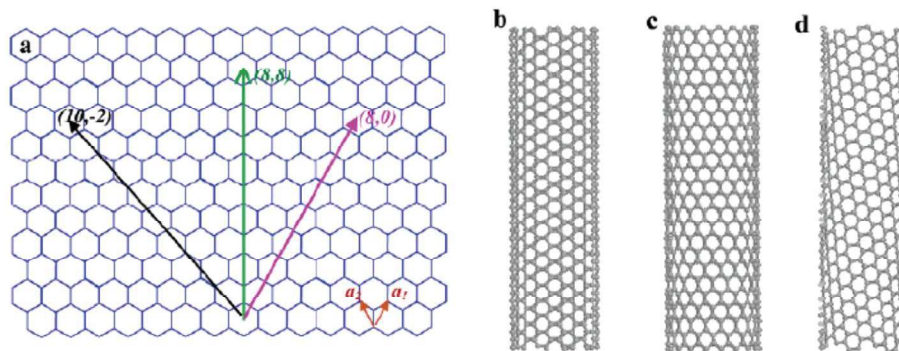


Figura 17. a) Formación de un SWCNT. En función del vector que se siga en el plegamiento, se llegará a un SWCNT de geometría *armchair* (b, plegamiento a lo largo del vector $(8,8)$), *zigzag* (c, siguiendo el vector $(8,0)$) o quiral (d, la lámina de grafeno se pliega, en este caso, a lo largo del vector $(10,-2)$).

Pero para poder aprovechar las excelentes propiedades que presentan los SWCNT hay que superar el principal problema que poseen, y es su baja solubilidad debido a la formación de agrupaciones o *bundles*, debido a la alta agregación. Para solventar este problema existen dos estrategias fundamentales.

Por un lado, la *funcionalización covalente*,²² tanto a través de los defectos de las paredes del tubo, como a través de los dobles enlaces y, por otro lado, la *funcionalización supramolecular* mediante interacciones π - π , interacciones con macromoléculas e interacciones electrostáticas.²³ Es importante señalar que el grado de funcionalización en la modificación covalente es mayor que en el caso de la modificación supramolecular. Sin embargo, la nube π del nanotubo de carbono se ve alterada en la modificación covalente, hecho que no ocurre con la funcionalización supramolecular.

Más recientemente, se ha descrito la funcionalización mediante *enlace mecánico* de los SWCNT en la que se preserva el sistema π del nanotubo pero en la que su ruptura requiere una energía análoga a la funcionalización covalente.²⁴

5.1.4. Dadores de electrones

5.1.4.1. Porfirinas

Las porfirinas son estructuras presentes en la naturaleza que desempeñan un papel fundamental en el metabolismo de los seres vivos (vitamina B12, hemoglobina, clorofila, etc.). Por otro lado, representan bloques sintéticos versátiles para la captura de la luz, ya que sus intensas absorciones en todo el rango del UV-vis, son idóneas para un mejor aprovechamiento del espectro solar.

Las porfirinas son estructuras hidrocarbonadas compuestas por cuatro anillos de pirrol unidos a través de un carbono con hibridación sp^2 . Toda la estructura se encuentra conjugada a través de 18 electrones de tipo π . La funcionalización de este macrociclo puede realizarse a través de dos posiciones: la posición *meso*

-
22. a) J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 6536-6542; b) K. Kamaras, M. E. Itkis, H. Hu, B. Zhao, R. C. Haddon, *Science* **2003**, *301*, 1501; c) M. Holzinger, O. Vostrovsky, A. Hirsch, F. Hennrich, M. Kappes, R. Weiss, F. Jellen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 4002-4005; d) L. Rodríguez-Pérez, R. García, M. A. Herranz, N. Martín, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 7278-7288.
23. a) R. J. Chen, Y. Zhang, D. Wang, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 3838-3839; b) C. Romero-Nieto, R. García, M. A. Herranz, L. Rodríguez-Pérez, M. Sánchez-Navarro, J. Rojo, N. Martín, D. M. Guldi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 10216-10220.
24. A. de Juan, Y. Pouillon, L. Ruiz-González, A. Torres-Pardo, S. Casado, N. Martín, Á. Rubio, E. M. Pérez, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 5394-5400.

y la posición β -pirrólica (Figura 18),²⁵ esto permite la modulación de las propiedades a través de la introducción de grupos funcionales de forma fácil. Los hidrógenos de la posición central de la porfirina pueden ser intercambiados fácilmente por metales (Zn, Ni, Cu...) formando enlaces de coordinación, lo que influye en las propiedades electrónicas de la molécula y permite modular los niveles energéticos del LUMO y HOMO.²⁶

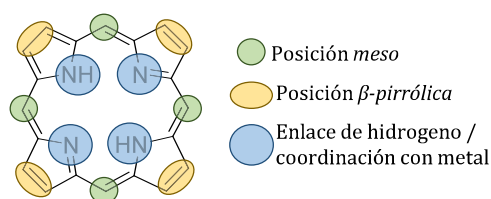


Figura 18. Porfirina de hidrógeno.

La síntesis de estos compuestos se puede abordar de dos formas diferentes:

1. Condensación estadística publicada por Lindsey y *col.* basada en un primer paso donde se da la formación del macrociclo en condiciones ácidas y, en un segundo paso, se realiza una oxidación para obtener el macrociclo conjugado.²⁷ Debido al gran número de posibles regióisómeros y polímeros formados, los rendimientos de dicha condensación no suelen ser superiores al

-
25. J. L. Sessler, E. Karnas, E. Sedenberg, "Porphyrins and Expanded Porphyrins as Receptors" in *Supramol. Chem.* (Eds.: J. W. Steed, P. A. Gale), John Wiley & Sons, Ltd, **2012**.
 26. a) S. I. Yang, J. Seth, J.-P. Strachan, S. Gentemann, D. Kim, D. Holten, J. S. Lindsey D. F. Bocian, *J. Porphyrins phthalocyanines* **1999**, *3*, 81-86; b) J. H. Fuhrhop, D. Mauzerall, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 4174-4181; c) L. Moreira, J. Calbo, B. M. Illescas, J. Arago, I. Nierengarten, B. Delavaux-Nicot, E. Orti, N. Martín, J. F. Nierengarten, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 1255-1260.
 27. P. D. Rao, S. Dhanalekshmi, B. J. Littler, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 7323-7344.

20%.^{28,29} Una vez obtenido el macrociclo se puede llevar a cabo la funcionalización en la posición de coordinación.

2. Síntesis total; en este caso se realizan diferentes condensaciones uniendo, uno a uno, el pirrol con el aldehído. El gran problema de esta síntesis es el elevado número de pasos que hay que realizar para la formación del macrociclo. Sin embargo, es la mejor opción para obtener porfirinas con todas las posiciones meso diferentemente sustituidas.³⁰

La absorbancia de este tipo de moléculas se encuentra en la zona del UV-Vis, teniendo dos tipos de señales: i) la banda Soret situada entre 380 y 440 nm con un coeficiente de extinción molar alto, en torno a $10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, debida a las transiciones $\pi-\pi^*$, del estado fundamental al segundo estado excitado singlete, ii) las bandas Q, situadas entre 450 y 600 nm con un ϵ muy bajo, debidas a las transiciones $\pi-\pi^*$, entre el estado fundamental y el primer estado excitado singlete. Además el número de bandas Q varía si la porfirina se encuentra o no metalada, pasando de cuatro bandas Q para la porfirina libre a dos cuando se encuentra metalada.

Su capacidad para realizar procesos reversibles tipo redox, perdiendo uno o dos electrones, y la modulación de esta propiedad dependiendo del metal presente o los sustituyentes en el carbono meso, hacen de las porfirinas unas muy buenas candidatas para ser utilizadas como dadoras de electrones en díadas D-A, para sistemas con aplicaciones optoelectrónicas.

5.1.4.2. Tetratíafulvaleno π -extendido (exTTF)

La molécula de 9,10-di(1,3-ditíol-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (exTTF) es un derivado del tetratíafulvaleno donde los anillos de 1,3-ditíol están conectados a través de un espaciador de tipo *p*-quinoide. Por sus excelentes

28. A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.*, **1967**, 32, 476. b) J. S. Lindsey, H. C. Hsu, I. C. Schreiman, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 4969-4970; c) J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 827-836; d) P. D. Rao, S. Dhanalekshmi, B. J. Littler, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 7323-7344.

29. a) M. O. Senge, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 1943-1960. b) B. M. J. M. Suijkerbuijk, R. J. M. Klein Gebbink, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 7396-7421.

30. S. Lindsey, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, 43, 300-311.

propiedades electrónicas se ha utilizado como dador de electrones en muchas ocasiones.^{31,32}

El tetratíafulvaleno (TTF) es una molécula no aromática con interesantes propiedades conductoras y ampliamente utilizada para la obtención de materiales con propiedades no convencionales. Debido a su gran interés ha sufrido una gran variedad de modificaciones químicas para mejorar sus propiedades. Una de estas modificaciones es la separación de los anillos de 1,3-ditíol a través de un anillo de antraquinona dando lugar al 9,10-di(1,3-ditíol-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno más conocido como TTF π -extendido o exTTF.

El exTTF posee un potencial de oxidación bajo a 0,44 V para la formación de la especie dicatiónica.³³ Este bajo valor es debido a que, tras la oxidación, la molécula sufre un cambio en su geometría pasando del estado neutro con forma de mariposa a una geometría plana en su estructura dicatiónica. Además, en este proceso la molécula sufre una ganancia de aromaticidad que provoca una mayor estabilidad de las estructuras dicatiónicas comparado con otras unidades dadoras (Figura 19).

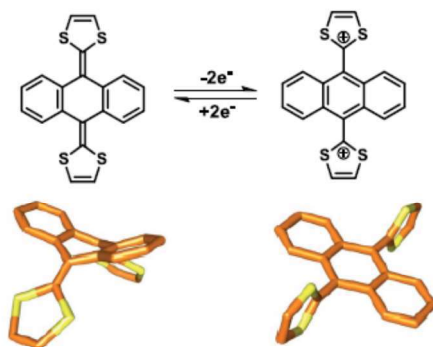


Figura 19. Oxidación/reducción del exTTF.

31. a) Y. Yamashita, Y. Kobayashi, T. Miyashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1989**, 28, 1052-1053. b) M. R. Bryce, A. J. Moore, D. Lorcy, A. S. Dhindsa, A. Robert, *Chem. Commun.*, **1990**, 6, 470-472.
32. F. G. Brunetti, J. L. López, C. Atienza, N. Martín, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 4188-4205.
33. a) N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, E. Ortí, P. M. Viruela, R. Viruela, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 1268-1279; b) D. M. Guldi, L. Sánchez, N. Martín, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 7139-7144; c) J. L. Segura, N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 1372-1409.

La absorción del exTTF se encuentra en la zona de UV-visible, con una banda de absorción alrededor de 400 nm, siendo su coeficiente de extinción molar menor que para el caso de la porfirina, en torno a 10^4 - 10^5 L mol⁻¹ cm⁻¹.

5.1.5. Sistemas dador-espaciador-aceptor unidos mediante enlace covalente

El diseño de sistemas fotosintéticos artificiales ha sido objeto de atención preferente en los últimos años debido al interés en su potencial aplicación práctica. Se han sintetizado una gran variedad de sistemas dador-espaciador-aceptor de muy diversa índole en función de la naturaleza de sus componentes.

El objetivo de estos sistemas es simular el proceso fotosintético, para ello deben cumplir tres factores:

1. El sistema debe ser capaz de absorber la luz del sol de forma efectiva.
2. Es importante la elección del espaciador que va a dar lugar al proceso de transferencia electrónica, ya que debe permitir el acoplamiento electrónico entre el dador y aceptor.
3. Los tiempos de vida del estado de separación de cargas deben ser altos, para que los e^-/h^+ puedan viajar a los electrodos y producir corriente.

Uno de los ejemplos más relevantes fue descrito por Ratner y Wasielewski en 1998.⁶ Los autores realizaron un estudio sistemático de un sistema dador-espaciador-aceptor (D-s-A), donde la unidad dadora de tetraceno y la unidad aceptora de pirrolometilimida se encuentran unidas a través de un cable molecular de tipo oligo-*p*-fenilenvinileno (oPPV) de diferentes longitudes (Figura 20a). La importancia del artículo radica en la obtención de evidencias experimentales del papel que juega la diferencia de energía entre los niveles energéticos del espaciador y del dador de electrones. Se diferencia la existencia de dos tipos de mecanismo. El primero de tipo supercanje para las moléculas **1** y **2**, debido a que la diferencia energética entre el LUMO del dador y espaciador es demasiado grande y, por lo tanto, $K_1 > K_2$. El segundo mecanismo, denominado de tipo incoherente para los compuestos **3**, **4** y **5**, donde las diferencias entre niveles energéticos del LUMO entre el dador y el espaciador son menores y hace que $K_2 \gg K_1$. Sin embargo, en este ejemplo el proceso de transferencia electrónica no se ve favorecido con el aumento de la longitud del

cable. El factor de atenuación calculado para los compuesto **3**, **4** y **5** da un valor de $0,04 \text{ \AA}^{-1}$.

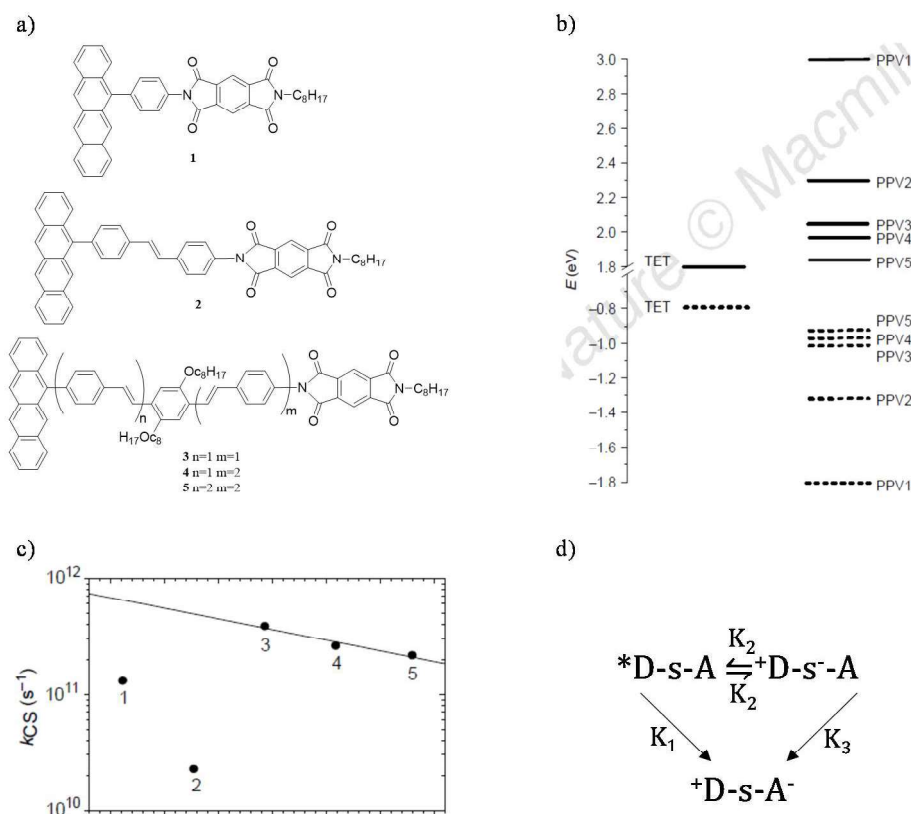


Figura 20. a) Estructura del sistema tetraceno-pirrolometilimida unido a través de un cable tipo oPPV. b) Energías de los orbitales HOMO (línea discontinua) y LUMO (línea continua), para el espaciador y las unidades dadoras yceptoras c) Representación de $k_{CS} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ frente a la distancia (Å). d) Constantes de transferencia electrónica.

Este grupo de investigación publicó en 2004³⁴ y 2009³⁵ dos trabajos donde sintetizaron dos series de sistemas fotosintéticos artificiales, utilizando como cable molecular un oligofenileno (oPP), en ambos casos. En el primer trabajo, la unidad dadora de electrones utilizada era fenotiazina (PTZ) y la unidad aceptora de electrones perileno-3,4:9,10-biscarboxamida (PDI) (Figura 21a). En el segundo trabajo la unidad dadora elegida fue 3,5-dimetil-4-(9-

34. E. A. Weiss, M. J. Ahrens, L. E. Sinks, A. V. Gusev, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 5577-5584.
35. A. M. Scott, T. Miura, A. B. Ricks, Z. E. X. Dance, E. M. Giacobbe, M. T. Colvin, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 17655-17666.

antrecenil)julolidina (DMJ-An) y como unidad aceptora 1,8:4,5-bis (dicarboxamida)naftaleno (NI) (Figura 21b).

En ambos casos se observó un aumento de la diferencia entre los niveles energéticos del LUMO del dador y del cable molecular, comparándolo con el trabajo anterior. Esto implica que para los derivados **6a-d** se observe un mecanismo de TE de tipo supercanje. Sin embargo, para **6e** este mecanismo es de tipo incoherente. Para el segundo sistema la diferencia de energía entre los LUMOs era aún mayor en todos los casos, por lo que únicamente se observa un mecanismo por supercanje. Estudios fotofísicos mostraron que los procesos de transferencia electrónica se ven afectados con el aumento de la longitud del cable. Se calcularon las constantes k_{TC} y k_{RC} y mediante su representación logarítmica frente r_{DA} , se obtuvieron valores del factor de atenuación (β) del orden de $0,46 \text{ \AA}^{-1}$ para **6a-d** (Figura 21c) y $0,35 \text{ \AA}^{-1}$ para **7a-e** (Figura 21d). Con estos ejemplos, los autores demostraron que el factor de atenuación no sólo depende del cable molecular, sino del sistema en conjunto.

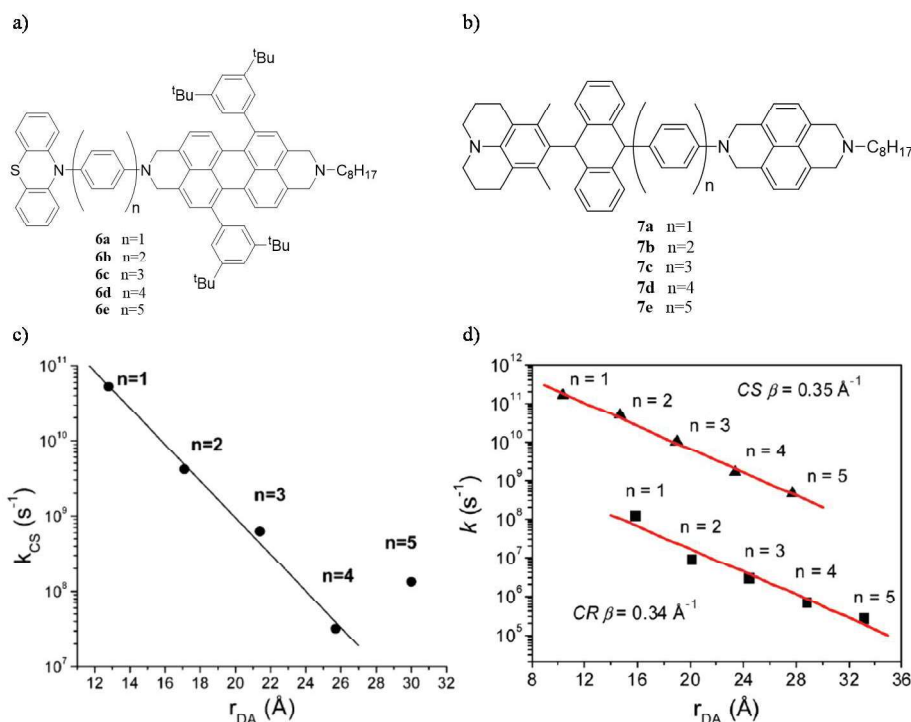


Figura 21. a) Estructura de PTZ-o-PPV-PDI (**6a-e**) b) Estructura de DMJ-An-o-PP-NI (**7a-e**). c) Cálculo de β para **6a-e**. d) Cálculo de β para **7a-e**.

Nakamura y *col.* investigaron la influencia de la rigidez y planaridad del cable en el proceso de transferencia electrónica.³⁶ Para ello, sintetizaron varios sistemas fotosintéticos artificiales, donde la unidad dadora utilizada era un derivado de porfirina de Zn y el aceptor el fullereno (C₆₀), separados por un cable molecular. Por un lado se introdujo un cable flexible como es el oPPV, y otro rígido de tipo oligofluoreno (oFl) (Figura 22).

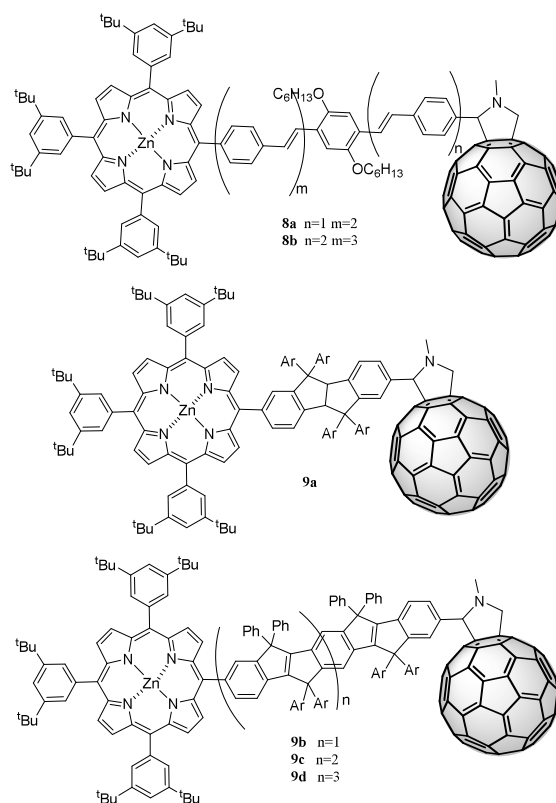


Figura 22. Sistema fotosintético artificial siendo la unidad dadora ZnP y la unidad aceptora [60]fullereno, y como cable molecular un oPPV (**8a-b**) o un oFl (**9a-d**).

Las medidas fotofísicas revelaron velocidades del proceso de transferencia electrónica fotoinducida 840 veces mayor para el caso de **9a-d**, es decir, cuando el cable utilizado es rígido. Además, existe una diferencia en el mecanismo de TE. Así, en el caso de **8a-b** el mecanismo es incoherente, mientras que para el de tipo fluoreno (**9a-d**) el mecanismo es de supercanje. Esto indica una mejora

36. J. Sukegawa, C. Schubert, X. Z. Zhu, H. Tsuji, D. M. Guldi, E. Nakamura, *Nat. Chem.*, **2014**, 6, 899-905.

del acoplamiento electrónico entre el dador y el aceptor. Por último, los valores de β obtenidos son de $0,056 \pm 0,002 \text{ \AA}^{-1}$ para el oFI y de $0,05 \text{ \AA}^{-1}$ para el oPPV.

Nuestro grupo de investigación tiene una dilatada experiencia en el estudio del proceso de transferencia electrónica fotoinducida en díadas electroactivas. Se han publicado una gran variedad de díadas basadas en [60]fullereno como unidad aceptora de electrones y exTTF o porfirina como unidades dadoras de electrones unidas a través de diferentes espaciadores de tipo oPPV (**10a-c**, **11a-c**),^{37,38} oligofenilenetinitilenos (oPPE) (**12a-c**),³⁹ oligo-*m*-fenilenetinitilenos (oMPE) (**13a-d**),⁴⁰ o-FI (**14a-b** y **15a-b**)^{41,42} y oligo-*p*-fenilenvinileno con un ciclofano (**16a-d**).⁴³

En todos los casos se llevó a cabo un estudio sobre la influencia que tiene el aumento de la longitud del cable molecular sobre el proceso de transferencia electrónica entre las unidades electroactivas. Es interesante destacar que para los derivados **11a-c**, se observó un mejor comportamiento de cable al aumentar la longitud, con un excepcional valor del factor de atenuación (β) de $0,01 \text{ \AA}^{-1}$

-
37. a) G. De la Torre, F. Giacalone, J. L. Segura, N. Martín, D. M. Guldi, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 1267-1280; b) F. Giacalone, J. L. Segura, N. Martín, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 5340-5341.
 38. F. Giacalone, J. L. Segura, N. Martín, J. Ramey, D. M. Guldi, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 4819-4834.
 39. a) C. Atienza, N. Martín, M. Wielopolski, N. Haworth, T. Clark, D. M. Guldi, *Chem. Commun.*, **2006**, 3202-3204; b) M. Wielopolski, C. Atienza, T. Clark, D. M. Guldi, N. Martín, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 6379-6390.
 40. A. Molina-Ontoria, G. Fernández, M. Wielopolski, C. Atienza, L. Sánchez, A. Gouloumis, T. Clark, N. Martín, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 12218-12229.
 41. C. Atienza-Castellanos, M. Wielopolski, D. M. Guldi, C. van der Pol, M. R. Bryce, S. Filippone, N. Martín, *Chem. Commun.*, **2007**, 5164-5166.
 42. M. Wielopolski, J. Santos, B. M. Illescas, A. Ortiz, B. Insuasty, T. Bauer, T. Clark, D. M. Guldi, N. Martín, *Energy & Environ. Sci.*, **2011**, *4*, 765-771.
 43. a) S. Wolfrum, J. R. Pinzon, A. Molina-Ontoria, A. Gouloumis, N. Martín, L. Echegoyen, D. M. Guldi, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 2270-2272; b) A. Molina-Ontoria, M. Wielopolski, J. Gebhardt, A. Gouloumis, T. Clark, D. M. Guldi, N. Martín, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 2370-2373. c) M. Wielopolski, A. Molina-Ontoria, C. Schubert, J. T. Margraf, E. Krokos, J. Kirschner, A. Gouloumis, T. Clark, D. M. Guldi, N. Martín, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 10372-10381; d) J. L. Zafra, A. Molina-Ontoria, P. Mayorga-Burrezo, M. Peña-Alvarez, M. Samoc, J. Szeremeta, F. J. Ramírez, M. D. Lovander, C. J. Droske, T. M. Pappenfus, L. Echegoyen, J. T. López-Navarrete, N. Martín, J. Casado, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 3095-3105.

The figure illustrates the chemical structures of various dendritic dendrimers and their corresponding polymers. The dendrimers are shown in orange, and the polymers are shown in blue. The dendrimers are labeled 10a-c, 11a-c, 12a-c, 13a-d, 14a-b, 15a-b, and 16a-d. The polymers are labeled 10a-c, 11a-c, 12a-c, 13a-d, 14a-b, 15a-b, and 16a-d. The dendrimers are constructed from a central zinc atom (Zn) coordinated by four nitrogen atoms (N) in a tetrahedral geometry. The dendrimers are functionalized with various groups, including phenyl, hexyl, and dendritic side chains. The polymers are constructed from the dendrimers and a central core, with the dendritic side chains being functionalized with various groups, including phenyl, hexyl, and dendritic side chains. The polymers are labeled 10a-c, 11a-c, 12a-c, 13a-d, 14a-b, 15a-b, and 16a-d. The dendrimers are constructed from a central zinc atom (Zn) coordinated by four nitrogen atoms (N) in a tetrahedral geometry. The dendrimers are functionalized with various groups, including phenyl, hexyl, and dendritic side chains. The polymers are constructed from the dendrimers and a central core, with the dendritic side chains being functionalized with various groups, including phenyl, hexyl, and dendritic side chains. The polymers are labeled 10a-c, 11a-c, 12a-c, 13a-d, 14a-b, 15a-b, and 16a-d.

Figura 23. Estructuras de las diádas estudiadas en nuestro grupo de investigación

5.1.6. Sistemas dador-espaciador-aceptor unidos mediante enlaces supramoleculares

La unión entre sistemas electroactivos dador (D) y aceptor (A) de electrones también puede ser a través de interacciones supramoleculares, como son las interacciones π - π , interacciones electrostáticas o mediante enlaces de hidrógeno.

El proceso de transferencia electrónica a través de dadores y aceptores unidos no covalentemente es frecuente encontrarlo en la naturaleza. La primera evidencia experimental de este hecho se descubrió en 1960 por Chance y Nishimura entre el citocromo *c* y una bacteria funcionalizada con un cromóforo,⁴⁴ aunque no se desarrollaron sistemas fotosintéticos artificiales D-A unidos supramolecularmente hasta los años 90.

Uno de los primeros trabajos descritos donde fue sintetizada una díada D-A unida a través de enlaces de hidrógeno, fue realizado por Harriman y *col.* El sistema estaba compuesto por una porfirina como dador de electrones y una quinona como aceptor de electrones, unidos a través de un sistema dador-aceptor de hidrógeno tipo Watson-Crick (Figura 24).⁴⁵ Los estudios fotofísicos revelaron un proceso de transferencia electrónica fotoinducida con tiempos de vida para el estado de separación de cargas del orden de nanosegundos.

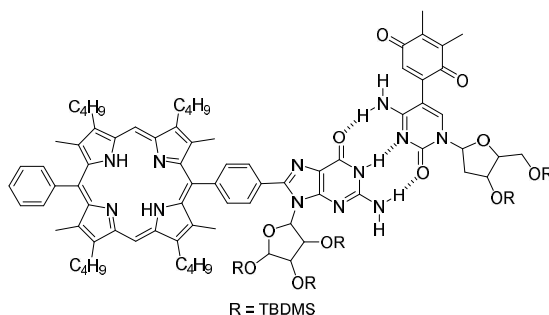


Figura 24. Estructura de díada supramolecular unida a través de enlaces de H compuesta por porfirina y quinona.

En 1995 Therien y *col.* publicaron un trabajo comparativo de una díada compuesta por porfirina de Zn^{2+} como unidad dadora electrones y porfirina de Fe^{3+} como unidad aceptora de electrones (Figura 25). En este ejemplo trataron

44. M. Nishimura, B. Chance, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, **1960**, 46, 19-24.

45. J. L. Sessler, B. Wang, A. Harriman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 10418-10419.

de evaluar como se ve afectado el proceso de transferencia electrónica a través de un sistema tipo σ , π o enlace de hidrógeno. A través de los estudios fotofísicos demostraron que en todos los casos se produce un transporte electrónico. Sin embargo, los tiempos de vida del estado con separación de cargas eran menores para la unión de tipo σ (4,3 ns) frente a la de tipo π y enlace de hidrógeno (8 ns).⁴⁶

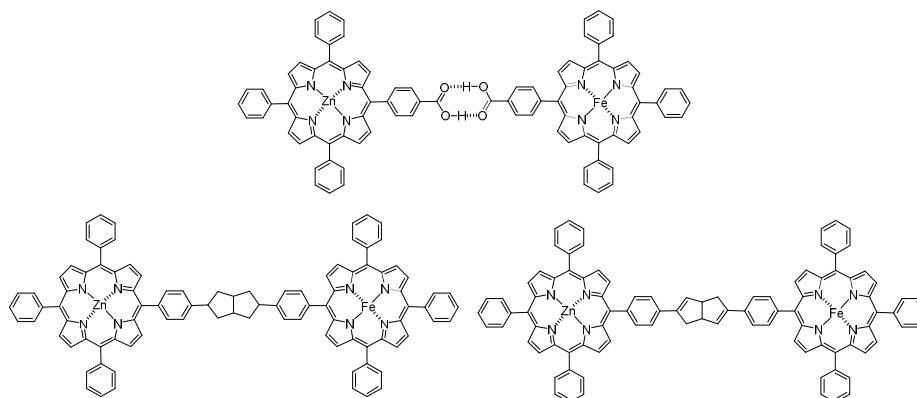


Figura 25. Sistemas D-A basados en porfirina de Zn^{2+} y Fe^{3+} unidos a través de enlace de H (arriba), enlace tipo σ (izquierda) y enlace tipo π (derecha).

En nuestro grupo de investigación se sintetizó el primer sistema dador-aceptor basado en el par porfirina- C_{60} unidos a través de enlaces de hidrógeno.⁴⁷ El dador de electrones elegido es una porfirina equipada con un grupo amidinio, mientras que el aceptor es un [60]fullereno funcionalizado con un grupo ácido (Figura 26). Las constantes de asociación obtenidas estaban en torno a $10^7 M^{-1}$ en tolueno:acetonitrilo (9:1). Este alto valor de la constante de asociación se debe al fuerte carácter de la interacción electrostática del enlace amidinio-carboxilato, además de la presencia de los enlaces de hidrógeno. En este caso, los tiempos de vida del estado con separación de cargas encontrados están en el orden de 10 μs en THF.

46. P. J. de Rege, S. A. Williams, M. J. Therien, *Science*, **1995**, 269, 1409-1413.

47. L. Sánchez, M. Sierra, N. Martín, A. J. Myles, T. J. Dale, J. Rebek, Jr., W. Seitz, D. M. Guldi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 4637-4641.

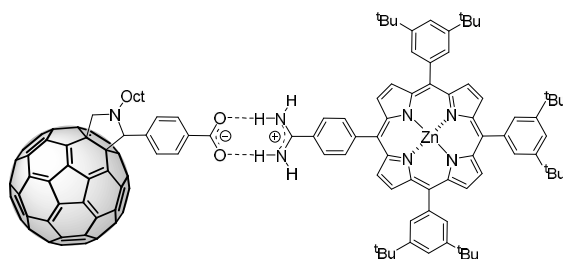


Figura 26. Estructura de la díada supramolecular unida a través de un enlace amidinio-carboxilato de fullereno y ZnP.

Hirsch y *col.* publicaron una serie de díadas unidas a través de enlaces de hidrógeno utilizando el receptor de Hamilton y su unidad complementaria, el ácido cianúrico.⁴⁸ Los autores utilizaron como unidad aceptora de electrones el [60]fullereno, funcionalizado con ácido cianúrico, y como unidad dadora de electrones porfirinas de Zn, Sn y H (Figura 27). A través de espectroscopía de fluorescencia los autores calcularon las constantes de asociación obteniendo valores del orden de 10^4 M^{-1} (CH_2Cl_2 y tolueno). Los estudios fotofísicos dieron lugar a tiempos de vida del estado con separación de cargas del orden de los nanosegundos.

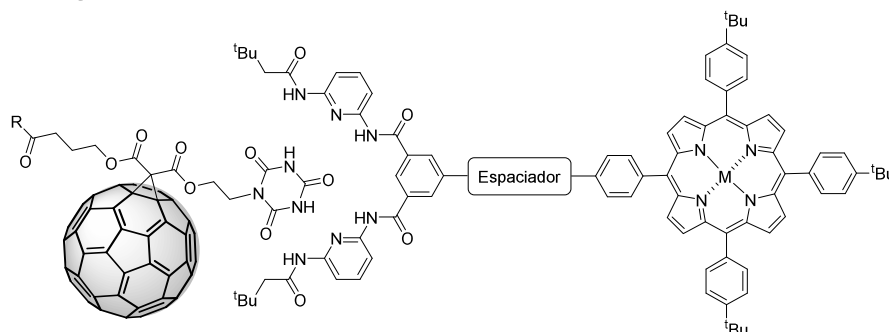


Figura 27. Representación de los sistemas fotosintéticos artificiales ($M = \text{Sn}, \text{Zn}, \text{H}$).

En un segundo trabajo publicado en 2010 por este mismo grupo de investigación,⁴⁹ los autores diseñaron nuevas díadas supramoleculares utilizando el mismo aceptor de electrones (C_{60}) y porfirina de Zn como unidad dadora. En este trabajo, el receptor tipo Hamilton fue introducido en el fullereno y la unidad complementaria (ácido cianúrico), en la porfirina. Otro cambio

48. F. Wessendorf, J.-F. Gnichwitz, G. H. Sarova, K. Hager, U. Hartnagel, D. M. Guldi, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 16057-16071.

49. F. Wessendorf, B. Grimm, D. M. Guldi, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 10786-10795.

realizado por los autores, fue la introducción de diferentes tipos de cables moleculares, oPPV, oPPE y oFL entre el fullereno y el receptor de Hamilton (Figura 28).

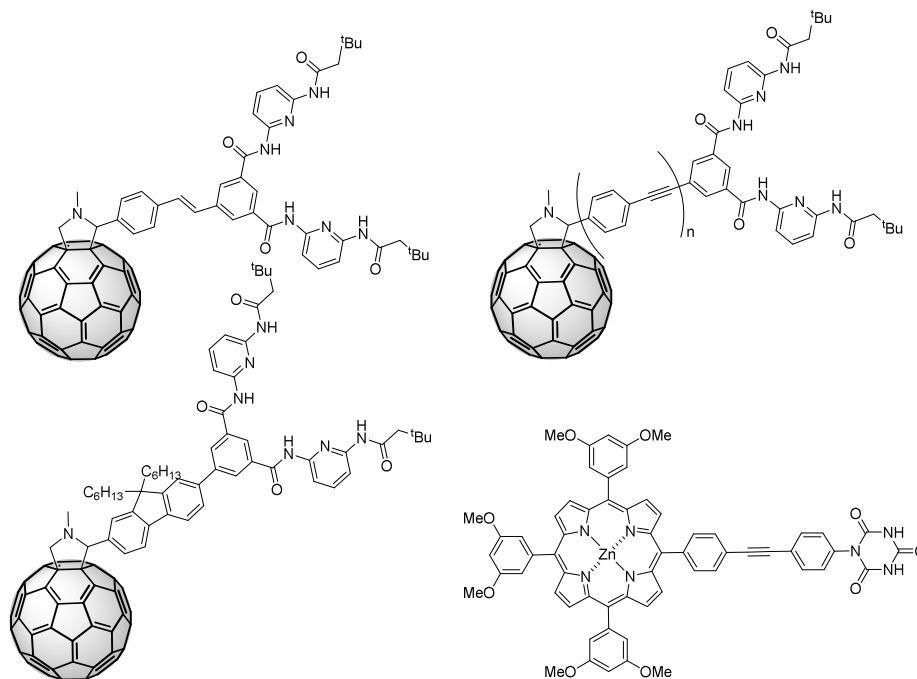


Figura 28. Estructuras de los fullerenos funcionalizados con el receptor de Hamilton y la porfirina de Zn funcionalizada con ácido cianúrico.

En primer lugar, se llevó a cabo la determinación de la constante de asociación para los diferentes sistemas a través de diferentes técnicas como RMN y espectroscopía de fluorescencia. Los valores de las constantes de asociación determinadas a través de RMN llevadas a cabo en cloroformo deuterado dieron valores del orden de 10^5 M^{-1} . Para el caso del cálculo de la constante de asociación utilizando fluorescencia los valores obtenidos están en torno a 10^4 M^{-1} tanto en *orto*-diclorobenceno (*o*-DCB), como en DCM.

Los estudios fotofísicos revelaron tiempos de vida del estado con separación de cargas del orden de los nanosegundos en todos los casos. El cálculo del factor de atenuación (β) sólo se pudo realizar para el caso en el que el cable molecular era oPPE obteniéndose un valor de $0,11 \text{ Å}^{-1}$. El proceso de transferencia electrónica no es observado cuando se utiliza el oPPE más largo, tal y como se ha observado en otros trabajos con este tipo de cable molecular.³⁹

El proceso de transferencia electrónica también ha sido estudiado a través de otro tipo de interacciones no covalentes como son las interacciones π - π , enlaces de coordinación, etc, y no únicamente a través de enlaces de hidrógeno.

Ito y *col.*⁵⁰ sintetizaron una nueva tríada formada por un fullereno C₆₀ como unidad aceptora, funcionalizado con un imidazol a través de la formación de una fulleropirrolidina, unido por un enlace de coordinación al metal de ZnP, la cual está, a su vez, unida covalentemente a un boro-dipirrometano (bodipy) (Figura 29). El bodipy actúa como antena en este caso, y se excita con la radiación de luz. A continuación, se produce un proceso de transferencia de energía a la porfirina. Una vez que la porfirina está excitada se produce un proceso de transferencia electrónica formándose un estado de separación de cargas entre el fullereno y la porfirina, dando lugar a tiempos de vida de 4,7 ns en *o*-DCB.

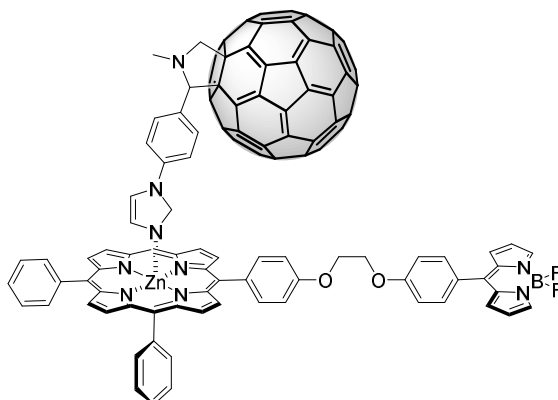


Figura 29. Estructura de la tríada supramolecular fullereno-ZnP-bodipy.

En nuestro grupo de investigación en 2010 se describió un receptor de C₆₀ compuesto por dos moléculas de exTTF unidas a través de una cadena alifática (Figura 30a).⁵¹ La constante de asociación fue calculada a través de espectroscopía UV-vis (Figura 30c) obteniéndose un valor de la constante de asociación de $1 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ en clorobenceno. Este valor es tres órdenes de magnitud mayor que los valores obtenidos hasta ese momento para los

50. F. D'Souza, P. M. Smith, M. E. Zandler, A. L. McCarty, M. Ito, Y. Araki, O. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 7898.

51. a) H. Isla, M. Gallego, E. M. Pérez, R. Viruela, E. Ortí, N. Martín, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 1772-1773; b) B. Grimm, H. Isla, E. M. Pérez, N. Martín, D. M. Guldi, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 7449-7451.

receptores de C_{60} .⁵² Por último, se realizaron estudios fotofísicos donde se encontraron tiempos de vida media del estado con separación de cargas de 500 ps.

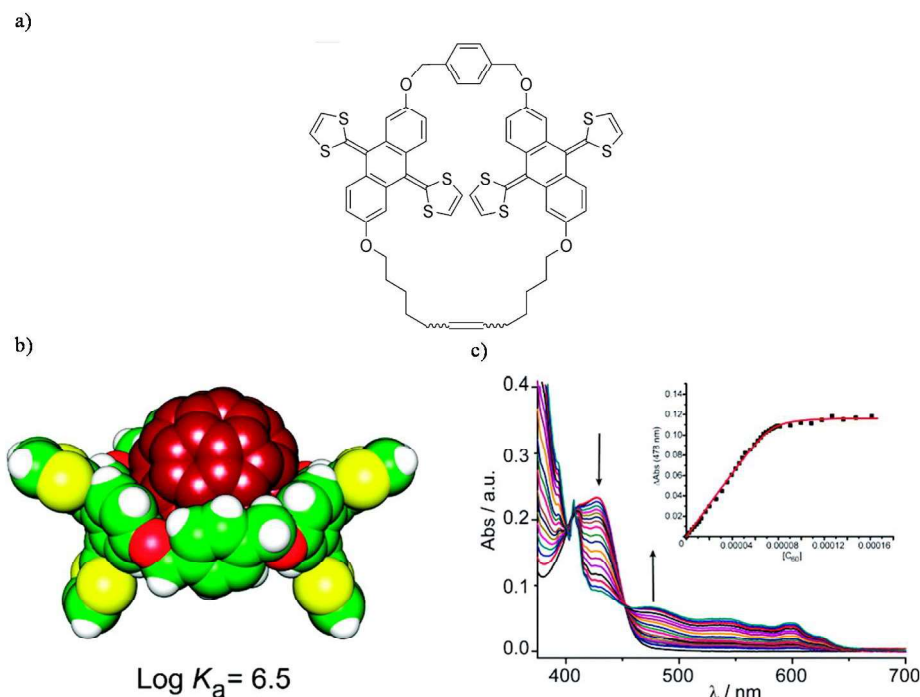


Figura 30. a) Estructura del receptor basado en exTTF b) Estructura del complejo de C_{60} con el receptor. c) Valoración mediante espectroscopía UV-vis en clorobenceno.

Como se ha señalado anteriormente, los SWCNTs poseen excelentes propiedades mecánicas, ópticas y electrónicas. Por ello, han sido ampliamente utilizados para la síntesis de sistemas fotosintéticos artificiales. Un ejemplo es el realizado por D'Souza e Ito y col.,⁵³ en un sistema compuesto por un SWCNTs como aceptor de electrones, unidos por interacciones π - π a una molécula de pireno funcionalizada con un imidazol, utilizando como dador de electrones porfirina y phtalocianina de Zn (Figura 31). El dador y aceptor se encuentran unidos a través de un enlace de coordinación entre el metal y N del imidazol de ambas unidades dadoras de electrones. Los estudios fotofísicos

52. E. M. Pérez, L. Sánchez, G. Fernández, N. Martín, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 7172-7173.

53. R. Chitta, A. S. D. Sandanayaka, A. L. Schumacher, L. D'Souza, Y. Araki, O. Ito, F. D'Souza, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 6947-6955.

realizados mostraron tiempos de vida del orden de nanosegundos. Además los autores realizaron estudios complementarios para confirmar el uso de este tipo de sistemas como fotocatalizadores. Para este fin, se utilizó el dicatión del hexilviologeno como oxidante del nanotubo cargado, y 1-bencil-1,4-dihidronicotinamida para reducir la porfirina y phtalocianina cargadas.

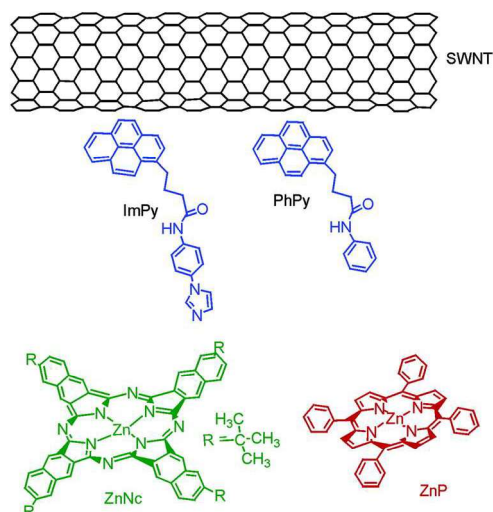


Figura 31. Estructura del SWCNT funcionalizado con pireno, y las unidades dadoras de electrones phtalocianina y porfirina.

Capítulo I. Objetivos

5.2. Objetivos

El objetivo principal de este capítulo es el estudio de los procesos de transferencia electrónica fotoinducida que tienen lugar en una serie de tríadas y díadas supramoleculares, basadas en diferentes unidades dadoras yceptoras de electrones, unidas a través de un espaciador π -conjugado o peptídico y enlace de hidrógeno. El cable utilizado será de diferentes longitudes para poder evaluar la influencia sobre el proceso de transferencia electrónica.

Este capítulo se divide en tres partes donde se pretende llevar a cabo la síntesis y el estudio tanto de la formación del complejo supramolecular como el estudio del proceso de transferencia electrónica.

Parte I

Se llevará a cabo la síntesis de tríadas D-s-A unidas supramolecularmente a través de un enlace amidinio-carboxilato. La unidad dadora de electrones será una porfirina de H (HP) o Zn (ZnP) funcionalizada con el grupo amidina, y la unidad aceptora de electrones será el C₆₀ unido covalentemente a un espaciador derivado de oligo-*p*-fenileno (oPP) de diferente longitud y funcionalizado en posición terminal con un ácido carboxílico. A través de diferentes técnicas espectroscópicas se estudiará la formación del complejo supramolecular, así como la evaluación del comportamiento como cable del sistema π -conjugado/enlace de hidrógeno.

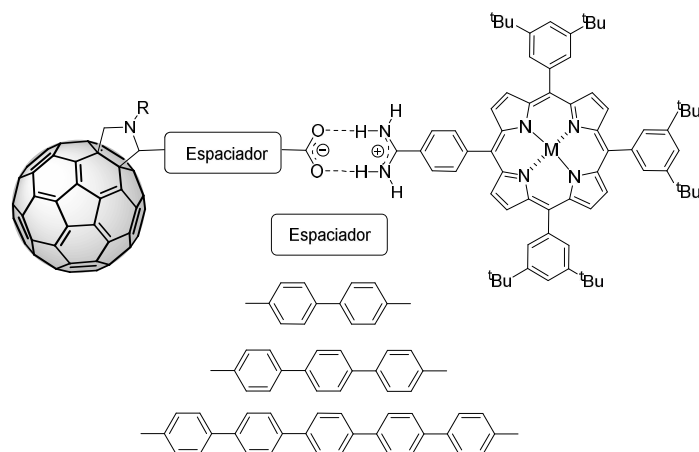


Figura 32. Estructuras de las tríadas utilizando como unidad aceptora de electrones [60]fullereno unido covalentemente a un espaciador tipo oPP y HP y ZnP como unidad dadora de electrones.

Por otro lado, también se procederá a la preparación y estudio de las tríadas D-s-A supramoleculares en las que se sustituirá la unidad dadora de electrones HP y ZnP por la unidad de TTF π -extendido.

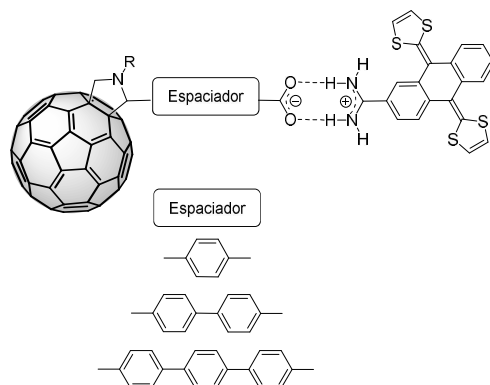


Figura 33. Estructuras de las tríadas utilizando como unidad aceptora de electrones [60]fullereno unido covalentemente a un espaciador tipo oPP y exTTF como unidad dadora de electrones.

Parte II

El objetivo de esta segunda parte es la síntesis de sistemas fotosintéticos artificiales basados en díadas supramoleculares utilizando nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) como unidad aceptora de electrones, funcionalizados con un ácido carboxílico y porfirina de H, Zn y Ni como unidad dadora de electrones, funcionalizada con un grupo amida como unidad complementaria. Además, se estudiará a través de diferentes técnicas la formación de los complejos supramoleculares, así como el proceso de transferencia electrónica fotoinducida.

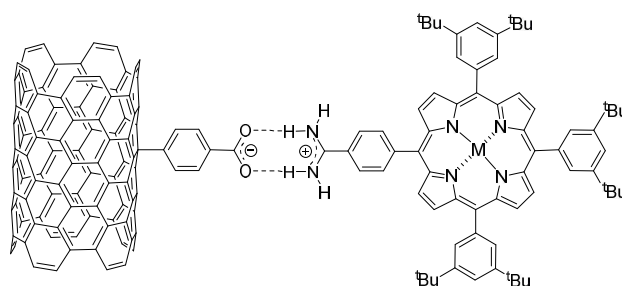


Figura 34. Estructuras de díadas supramoleculares basadas en SWCNT como unidad aceptora de electrones y HP, ZnP y NiP como unidad dadora de electrones.

Parte III

En esta última parte de este primer capítulo de esta memoria, el objetivo principal es la síntesis de tríadas supramoleculares D-s-A. En este caso al igual

Parte I.

*Tríadas supramoleculares D-s-A basadas en
oligo-p-fenileno (oPP) de diferente longitud
como espaciador*

Parte I.

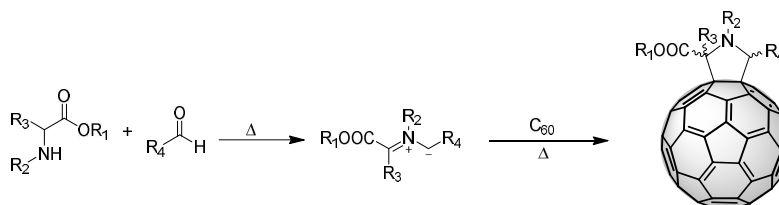
Exposición y discusión de resultados

5.3. Parte I: Exposición y discusión de resultados

5.3.1. Tríadas supramoleculares basadas en fullereno C₆₀ y porfirina

5.3.1.1. Síntesis de aceptores de electrones basados en C₆₀

Una de las reacciones más utilizadas para la funcionalización de fullerenos es la reacción de cicloadición 1,3-dipolar de iluros de azometino. La primera vez que se describió esta reacción fue en 1993 por Prato y *col.*, de ahí que se le denomine en muchas ocasiones reacción de Prato.⁵⁴ En primer lugar, se genera *in situ* un iluro de azometino, a través de un aminoácido o aminoéster y un aldehído, que reacciona con un doble enlace del C₆₀ dando lugar a una pirrolidina (Esquema 1).



Esquema 1. Reacción de cicloadición 1,3-dipolar entre iluros de azometino y C₆₀.

Teniendo en cuenta el esquema anterior, el espaciador de tipo oligo-*p*-fenileno debe estar funcionalizado en sus extremos tanto con un aldehído, para su posterior funcionalización con el fullereno, como con un grupo ácido para su posterior complejación con la unidad dadora de electrones (Figura 36).

-
54. a) M. Prato, M. Maggini, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 519-526; b) M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 9798-9799. c) Para la versión quiral véase: d) S. Filippone, E. E. Maroto, Á. Martín-Domenech, M. Suarez, N. Martín, *Nat. Chem.*, **2009**, *1*, 578-582; E. Maroto, M. Izquierdo, S. Reboredo, J. Marco-Martínez, S. Filippone, N. Martín, *Acc. Chem. Res.*, **2014**, *47*, 2660-2670.

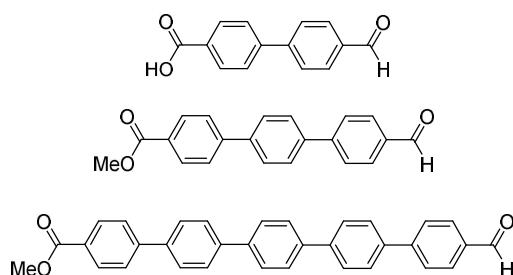
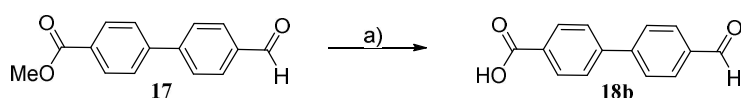


Figura 36. Estructuras de los espaciadores **18b-d**.

La formación del compuesto **18b** se llevó a cabo a partir del compuesto comercial **17** que, por hidrólisis en medio básico, da lugar al producto deseado (**18b**) de manera cuantitativa (Esquema 2).



Esquema 2. a) KOH 1M, THF: H₂O (1:1), Δ, 99%.

Los cables moleculares **18c-d** fueron sintetizados a través de reacciones de acoplamiento de tipo Suzuki, por lo que es interesante realizar una breve introducción sobre este tipo de acoplamiento C-C. El primer paso del ciclo catalítico es la adición oxidante del haluro de arilo, donde el paladio pasa de Pd(0) a Pd (II). A continuación, es necesaria una base para que se produzca el intercambio de ligando. El siguiente paso es una transmetalación entre el boro y el Pd. Transcurrido este proceso tenemos la especie de Pd (II) con los dos ligandos arilos y finalmente, se produce una eliminación reductora donde, además de producirse el acoplamiento C-C, se regenera la especie de Pd (0) catalítica (Figura 37).⁵⁵

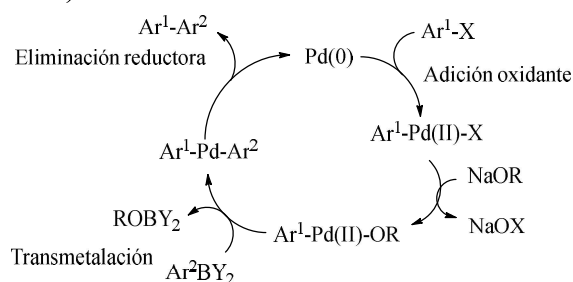
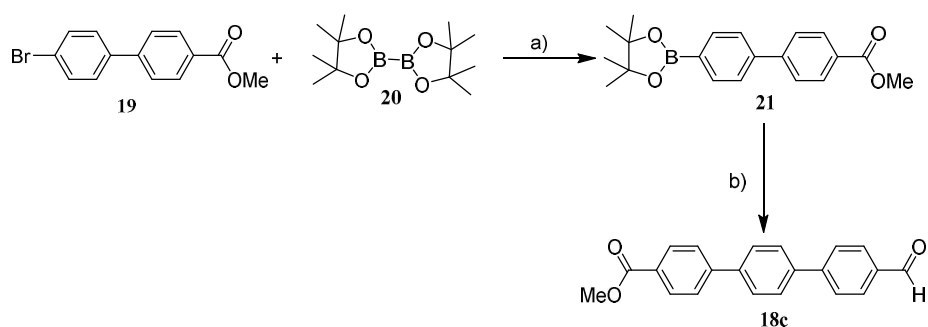


Figura 37. Ciclo catalítico de la reacción de acoplamiento C-C tipo Suzuki.

55. a) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Commun.*, **1979**, 866-867. b) K. Matos, J. A. Soderquist, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 461-470. c) E. Elmalem, F. Biedermann,

Dado que la síntesis de **18c** se llevará a cabo a través de un acoplamiento C-C tipo Suzuki, es necesaria la formación del derivado de boro correspondiente **21**. La formación del derivado de boro se realiza a través de una reacción de borilación de Miyaura.⁵⁶ El compuesto comercial 4'-bromo-[1,1'-bifenil]-4-carboxilato de metilo en presencia de una base de Brönsted, en este caso acetato potásico, y como catalizador Pd(dppf)(Cl)_2 , reacciona con el bis(pinacolato) de boronato para dar el compuesto **21**. La posterior reacción de **21** con 4-bromobenzaldehído en presencia de una base y utilizando como catalizador de nuevo Pd(dppf)(Cl)_2 nos permite obtener el trímero **18c** (Esquema 3).



Esquema 3. a) Pd(dppf)Cl_2 , AcOK , DMF , 80°C , 16 h, 85%. b) 4-bromobenzaldehído, Pd(dppf)Cl_2 , K_3PO_5 , DMF , Δ , 24 h, 72%.

Para continuar con la elongación del cable molecular, la síntesis del compuesto **18d** se realizó mediante una síntesis convergente, a partir del boronato **23** y el aldehído **24** (Figura 38).

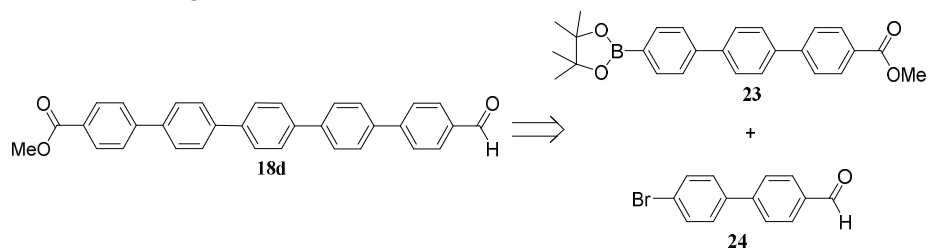
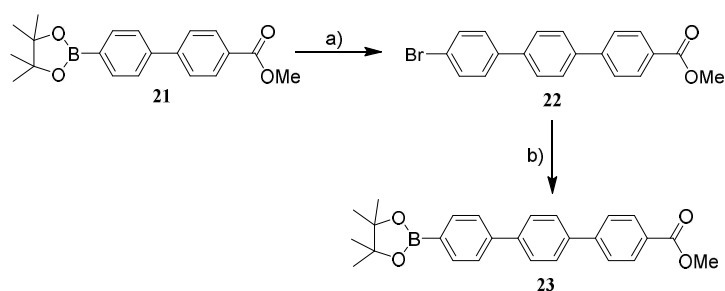


Figura 38. Retrosíntesis del cable molecular **18d**.

K. Johnson, R. H. Friend, W. T. Huck, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 17769-17777.

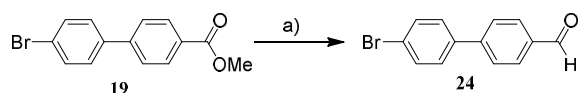
56. a) T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 7508-7510. b) S. Lin, Z.-Q. Yang, B. H. B. Kwok, M. Koldobskiy, C. M. Crews, S. J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 6347-6355.

Para la síntesis del boronato **23**, se parte del boronato **21** sintetizado previamente, que por reacción de acoplamiento C-C con *p*-bromoyodobenceno en medio básico y utilizando como catalizador Pd(dppf)(Cl)₂, da lugar al trímero **22** con un rendimiento moderado. Posteriormente, se lleva a cabo una reacción de borilación de Miyaura con el bis(pinacolato)diboronato y Pd(II) como catalizador, en presencia de AcOK, dando lugar al boronato **23** (Esquema 4).



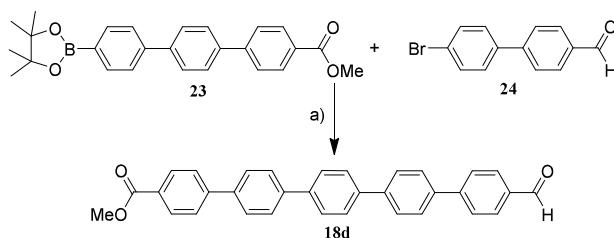
Esquema 4. a) *p*-bromoyodobenceno, Pd(dppf)Cl₂, K₃PO₅, DMF, Δ, 24 h, 63%. b) Fe(dppf)PdCl₂, AcOK, DMF, 80 °C, 16 h, 85%.

Por otro lado, el *p*-bromofenilbenzaldehído (**24**) se obtuvo a partir del compuesto **19**, por reacción de reducción en presencia de hidruro de litio y aluminio y posterior oxidación *in situ* del alcohol con cromato de piridina (PCC) (Esquema 5).



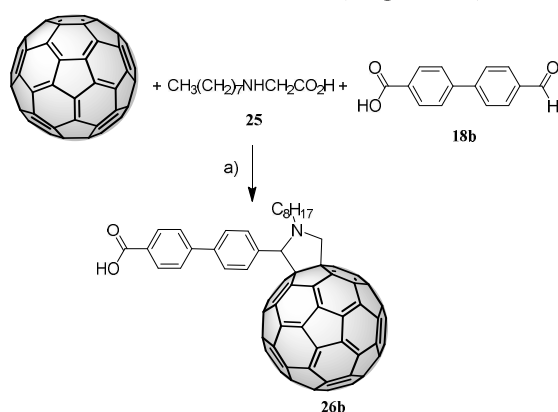
Esquema 5. a) 1. LiAlH₄, THF, 0 °C a t.a.; 2. PCC, DCM, Δ, 97%.

Una vez obtenidos los compuestos **23** y **24**, por reacción de acoplamiento C-C de tipo Suzuki-Miyaura, utilizando las mismas condiciones que en los acoplamientos anteriores, Pd(II) como catalizador y una base en DMF a reflujo durante 24h, permite obtener el pentámero **18d** con rendimiento moderado (Esquema 6).



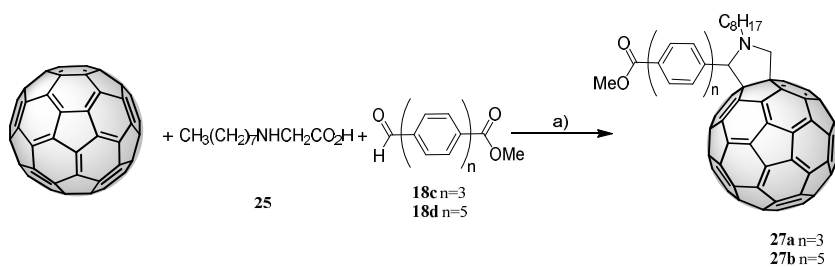
Esquema 6. a) Pd(dppf)Cl₂, K₃PO₅, DMF, Δ, 24 h, 32%.

Después de sintetizar los espaciadores π -conjugados de diferente longitud y adecuadamente funcionalizados, en este caso con un grupo ácido y un grupo aldehído, se realizó la reacción de cicloadición 1,3-dipolar sobre el fullereno. El iluro de azometino generado *in situ* por reacción del correspondiente aldehído **18b** y *N*-octilglicina, reacciona con uno de los dobles enlaces del C_{60} , obteniéndose el correspondiente derivado de ácido de la fulleropirrolidina (**26b**) con un rendimiento en torno al 45% (Esquema 7).



Esquema 7. a) Tolueno, Δ , 16h, 45%.

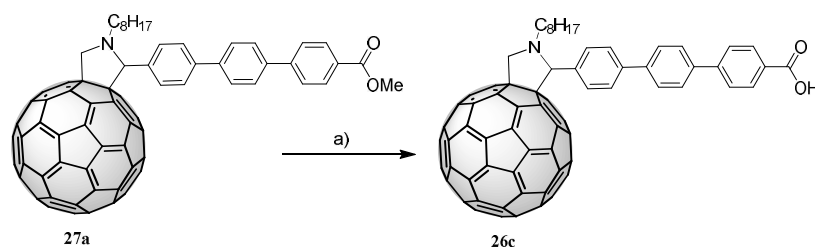
En el caso de los ésteres **18c-d**, la reacción tuvo lugar en las mismas condiciones. Se calienta una disolución de *N*-octilglicina, los aldehídos **18c-d** y [60]fullereno durante 16 h para dar lugar a las fulleropirrolidinas **27a-b** funcionalizadas con un grupo éster (Esquema 8).



Esquema 8. a) Tolueno, Δ , 16h, 45%.

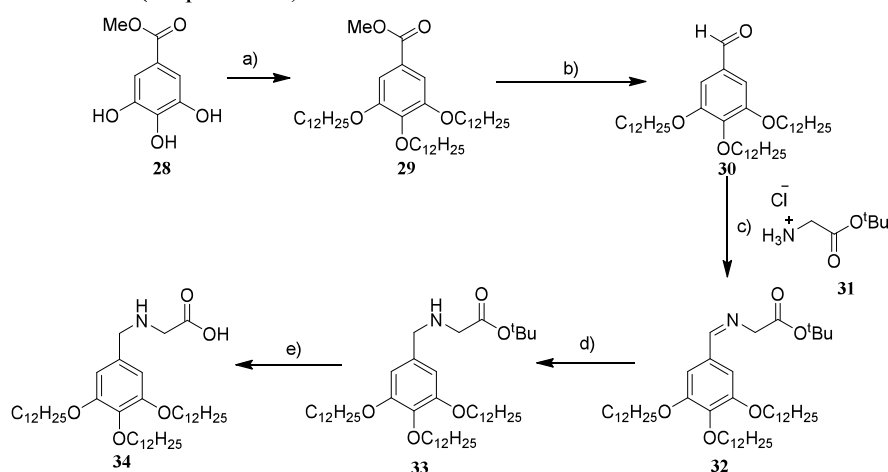
La posterior hidrólisis en medio básico de los compuestos **27a-b**, dio lugar al compuesto final **26c** con rendimientos cuantitativos (Esquema 9). Sin embargo, para el derivado **27b**, se obtuvo un derivado ácido de fulleropirrolidina muy

insoluble. Por lo tanto, se procedió a cambiar la *N*-octilglicina por un aminoácido funcionalizado con un derivado del ácido gálico.



Esquema 9. a) KOH 10%, THF, Δ , 16 h, 99%.

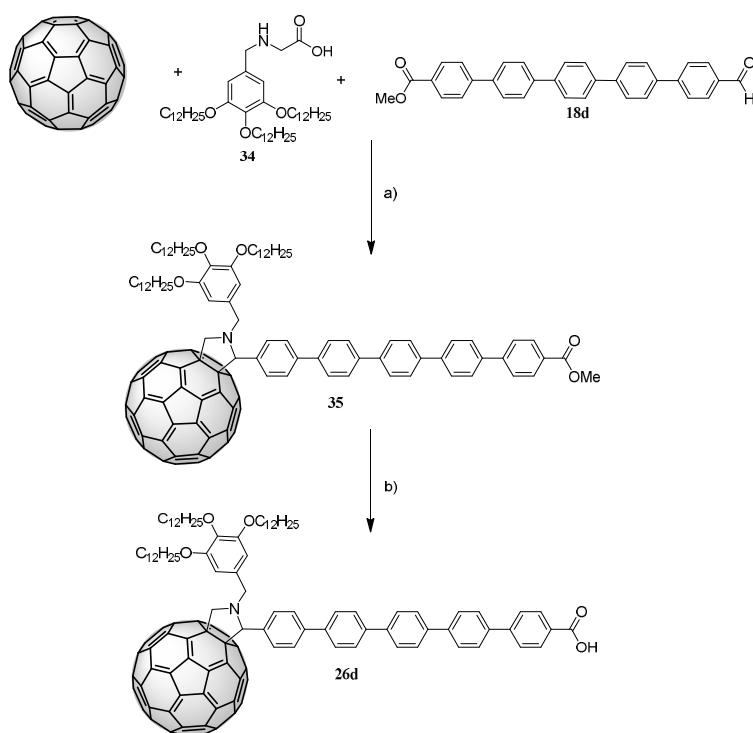
Para la obtención del α -aminoácido **34**, se realizó en primer lugar una reacción de *O*-alquilación sobre el ester **28**, con bromuro de dodecilo en presencia de K_2CO_3 como base y éter corona como catalizador utilizando como disolvente 2-butanona, llegándose a **29** con muy buen rendimiento. A continuación, se llevó a cabo una reacción de reducción del ester **29** a alcohol con hidruro de litio y aluminio, y la posterior reacción de oxidación *in situ* con PCC dio lugar al aldehído **30**. Finalmente, por reacción de imidación entre el aldehído **30** y la sal de amonio **31**, posterior reducción con cianoborohidruro sódico e hidrólisis del ester en medio ácido se obtiene el aminoácido **34** con un 89% de rendimiento (Esquema 10).



Esquema 10. a) K_2CO_3 , 18-corona-6, 2-butanona, Δ , 16 h, 98%. b) 1. $LiAlH_4$, THF, 0 °C, t.a, 2. PCC, DCM, Δ , 97%. c) CH_2Cl_2 , 10 h, t.a, 99%. d) CH_3COOH , $NaBH_3CN$ CH_2Cl_2 , 1 h, 0 °C, 65%. e) CH_2Cl_2 :TFA, 2 h, t.a, 89%.

En este caso, la obtención de la fulleropirrolidina **35** se llevó a cabo haciendo reaccionar el pentámero **18d** y el aminoácido **34** con C_{60} en *o*-DCB como disolvente y calentando a 120 °C durante 16 h. El último paso de síntesis para

la obtención de la fulleropirrolidina final **26d** fue la reacción de hidrólisis en medio básico de **35** que se llevó a cabo con rendimiento cuantitativo (Esquema 11).



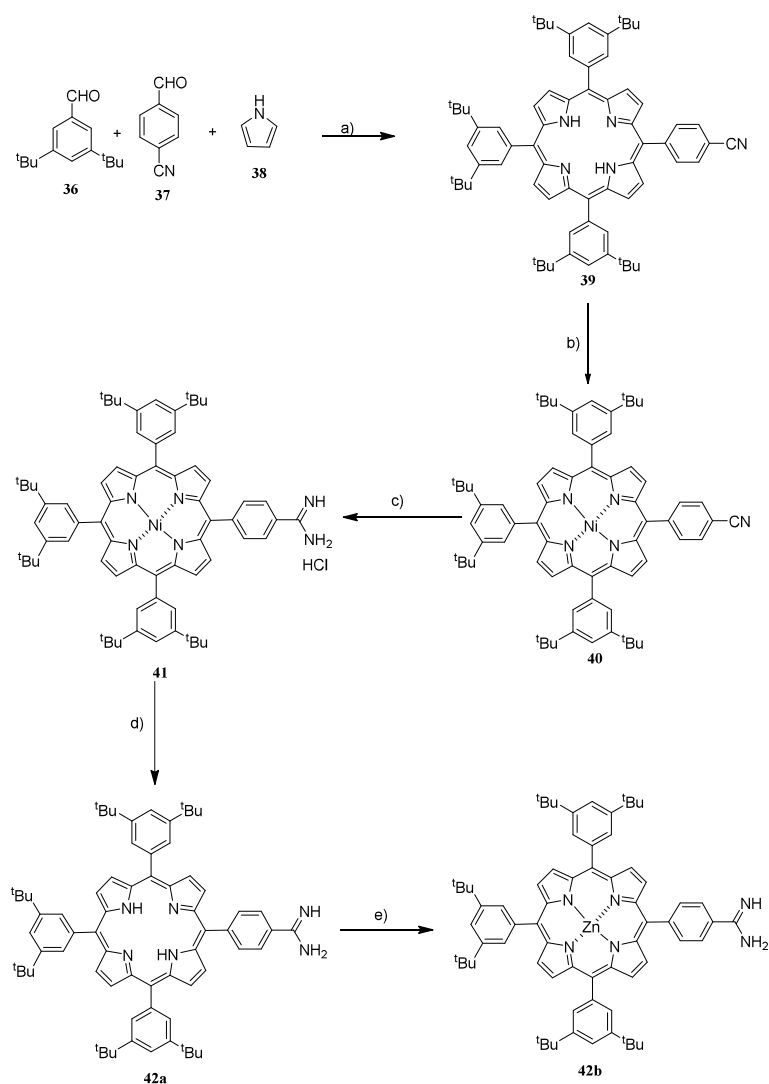
Esquema 11. a) *o*-DCB, 120 °C, 16h 35%. b) KOH 10%, THF, Δ, 16 h, 99%.

5.3.1.2. Síntesis de porfirina como unidad dadora de electrones

La síntesis de las porfirinas **42a-b** se llevó a cabo usando el procedimiento descrito por Ito y *col.*⁵⁷ El primer paso consiste en la formación de la porfirina **39**, mediante una condensación estadística según las condiciones de Lindsey utilizando *p*-cianobenzaldehído (**37**), aldehído **36** y pirrol en medio ácido. A continuación, es necesaria la metalación de la porfirina empleando para ello acetato de níquel en cloroformo, obteniéndose la porfirina **40**. Esto permite evitar reacciones secundarias en el paso clave de la síntesis que es la transformación del grupo ciano en el grupo amidina. Así pues, el tratamiento

57. J. Otsuki, K. Iwasaki, Y. Nakano, M. Itou, Y. Araki, O. Ito, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 3461–3466.

de la NiP **40** con trimetilaluminio y cloruro amónico en tolueno a 80 °C durante 48 h conduce a la porfirina-amidina **41** con buen rendimiento. Por último, la reacción de desmetalación con TFA/HCl sobre la porfirina **41** da lugar a la porfirina libre deseada **42a** (HP). El posterior tratamiento con acetato de zinc en cloroformo a temperatura ambiente permite obtener la porfirina **42b**, ambas con buenos rendimientos.



Esquema 12. a) 1. TFA, CH_2Cl_2 , t.a., 12 h; 2. cloranilo, 2 h, 18%. b) $\text{Ni}(\text{AcO})_2$, CHCl_3 , 12h, 98%. c) NH_4 , AlMe_3 , tolueno, 80 °C, 48h, 70%. d) TFA, HCl, 24 h, t.a, 95%. e) $\text{Zn}(\text{AcO})_2$, CHCl_3 , 24 h, t.a., 98%.

5.3.1.3. Estudios de formación del complejo supramolecular mediante espectroscopía UV-vis

Como se ha comentado en los antecedentes, en nuestro grupo de investigación se han publicado estudios tanto de formación del complejo como estudios de los procesos de transferencia electrónica fotoinducida para los complejos **26a·42a-b** (Figura 39). Dichos estudios revelaron tiempos de vida del estado de separación de cargas de 10 μ s en THF y constantes de asociación de en torno a 10^7 M⁻¹. Este valor tan alto se debe al carácter electrostático del enlace amidinio-carboxilato.⁴⁵

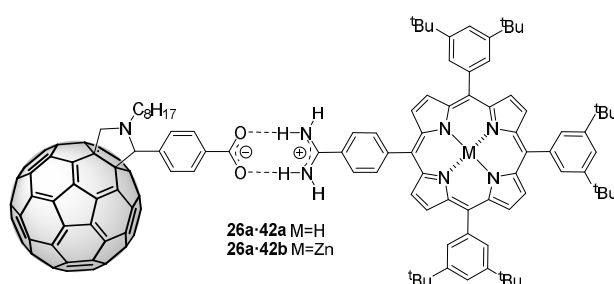
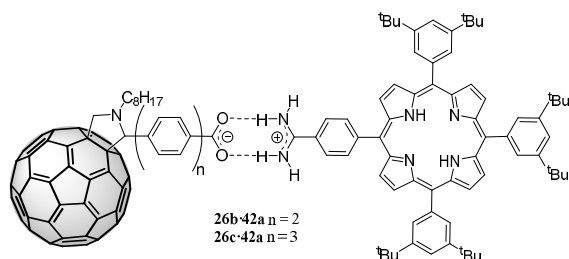


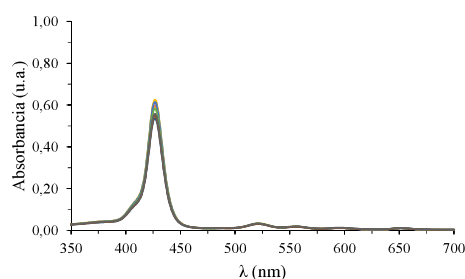
Figura 39. Estructura de los complejos supramoleculares **26a·42a-b**.

Inicialmente, se realizó el estudio de la formación del complejo supramolecular mediante espectroscopía UV-vis utilizando THF como disolvente. La valoración en UV-vis para la formación del complejo **26b·42a** se muestra en la Figura 40b. La adición de cantidades crecientes de **26b** (0-0,11 mM, THF) sobre una disolución de **42a** ($4,3 \cdot 10^{-5}$ M, THF) provocó una disminución de la banda Soret a 421 nm, junto con una ligera disminución de las bandas Q a 494, 518, 553, y 651 nm. También se realizaron estudios para observar la formación del complejo con el derivado de fulleropirrolina **26c**. Como se muestra en la Figura 40c, y al igual que ocurría para el dímero **26b**, al ir añadiendo cantidades crecientes de **26c** (0-0,11 mM, THF) sobre una disolución de **42a** ($4,3 \cdot 10^{-5}$ M, THF) la banda Soret de la porfirina sufre una disminución de su intensidad, que también se ve reflejada en las bandas Q, aunque dicha disminución es menos acusada.

a)



b)



c)

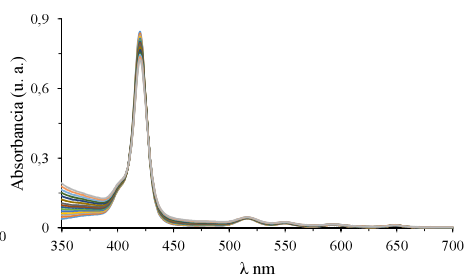


Figura 40. a) Estructura del complejo supramolecular **26b·42a** y **26c·42a**. Valoración UV-vis de **42a** ($4,3 \cdot 10^{-5}$ M, THF) adicionando cantidades crecientes de; b) **26b** ($0-1,1 \cdot 10^{-4}$ M, THF) y c) **26c** ($0-1,1 \cdot 10^{-4}$ M, THF).

También se realizaron estudios de la formación del complejo supramolecular usando como unidad dadora de electrones ZnP (**42b**) mediante UV-vis en THF. En la Figura 41b se muestra la valoración de la formación del complejo **26b·42b**. En este caso, la adición de **26b** sobre una disolución de **42b** produce una ligera disminución de la banda Soret de la porfirina a 425 nm. Los mismos cambios se observaron cuando se monitorizó la formación del complejo **26c·42b**, siendo más pronunciada la disminución de la banda Soret (Figura 41c).

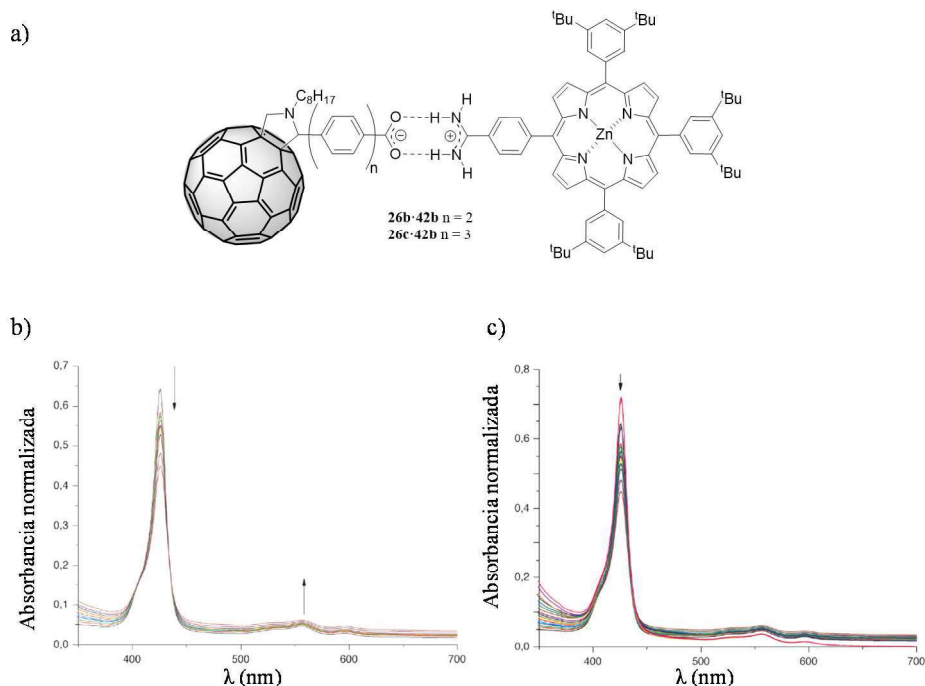


Figura 41 a) Estructura del complejo supramolecular **26b·42b** y **26c·42b**. Valoración en UV-vis de **42b** ($4,3 \cdot 10^{-5}$ M, THF) adicionando cantidades crecientes de: b) **26b** ($0-1,1 \cdot 10^{-4}$ M, THF) y c) **26c** ($0-1,1 \cdot 10^{-4}$ M, THF).

5.3.1.4. Estudios fotofísicos

Los estudios fotofísicos se realizaron únicamente para la porfirina de Zn. Los primeros estudios realizados fueron de espectroscopía de fluorescencia. En la Figura 42 se muestra la disminución de las bandas a 620 y 675 nm de **42b** cuando se aumenta la cantidad de **26a** (Figura 42a), **26b** (Figura 42b) y **26c** (Figura 42c), obteniendo una desactivación de la fluorescencia con un rendimiento cuántico del 70%, 24% y 20% respectivamente.

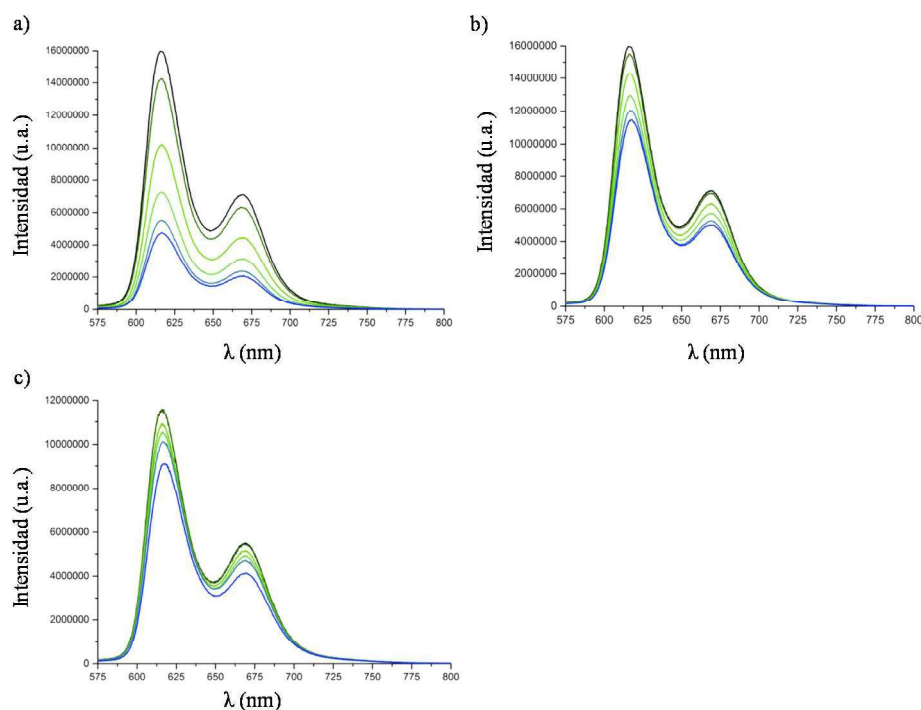


Figura 42. Valoración por fluorescencia de **22b** ($5 \cdot 10^{-6}$ M, clorobenceno) con DMAP ($5 \cdot 10^{-6}$ M) y con: a) **21a** ($0-3 \cdot 10^5$ M), b) **21b** ($0-3 \cdot 10^5$ M) y c) **21c** ($0-3 \cdot 10^5$ M).

A través de este método se calcularon las constantes de asociación utilizando la ecuación 2 siendo para **26a·42b** de $(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$, para **26b·42b** de $(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ y para **26c·42b** de $(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$.

$$\Delta I_F = k_{\Delta HG} \left(\frac{1}{2} \left\{ ([G]_0 + [H]_0 + \frac{1}{k_a}) - \sqrt{([G]_0 + [H]_0 + \frac{1}{k_a})^2 + 4[H]_0[G]_0} \right\} \right) \quad (2)$$

En la Figura 43 aparecen los espectros de absorción transitoria de la escala del femtosegundo de los complejos supramoleculares **26a-d·42b** tras ser irradiados con un láser de 430 nm. Se observaron los máximos a 475, 595, 645 y 695 nm, y los mínimos 570 y 615 nm pertenecientes al catión radical de la porfirina. Por otro lado, se observa un máximo en la zona infrarroja a 1010 nm perteneciente a la formación del anión radical del fullereno.

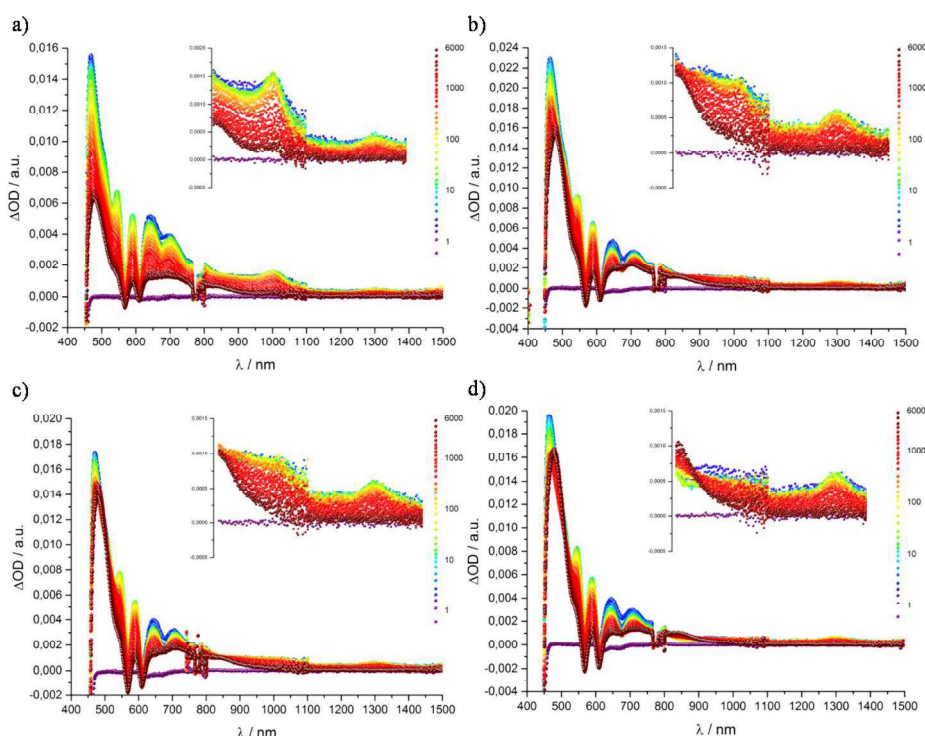


Figura 43. Espectros de absorción transitoria diferencial (visible e infrarroja), con diferentes tiempos de retardo (0 a 60000 ps), tras fotólisis de destello de femtosegundo (430, 200J) a temperatura ambiente de a) **26a·42b**, b) **26b·42b**, c) **26c·42b** y d) **26d·42d**.

Se obtuvieron las constantes de velocidad del estado de separación de cargas para los complejos de **26a-d·42b**, siendo $7,9 \cdot 10^{10}$, $6,4 \cdot 10^{10}$, $3,7 \cdot 10^{10}$, $2,4 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Las velocidades de recombinación de carga también fueron calculadas siendo $1,3 \cdot 10^9$, $1,0 \cdot 10^9$, $8,0 \cdot 10^8$, $6,0 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$. Una vez obtenidas las distintas constantes de velocidad, se calculó el $\ln k$ y se representó frente a la distancia de los cables moleculares. De este modo se obtuvo el factor de atenuación (β) con un valor de $0,07 \pm 0,01 \text{ \AA}^{-1}$.

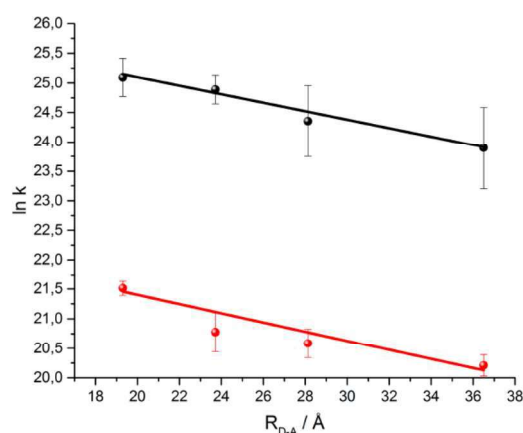


Figura 44. Dependencia de la constante de la velocidad de separación de cargas (negro) y de recombinación (rojo) de los complejos **26a-b-42b** a temperatura ambiente en clorobenceno.

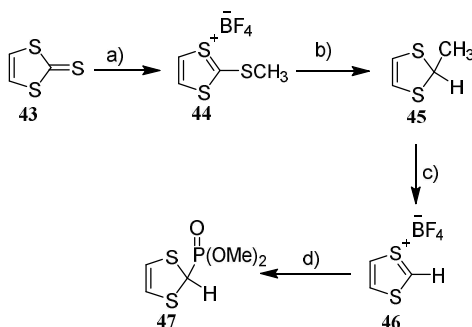
5.3.2. Tríadas supramoleculares basadas en fullereno C₆₀ y exTTF

5.3.2.1. Síntesis de la unidad dadora de electrones (exTTF)

Como se ha señalado en los antecedentes, el exTTF posee muy buenas propiedades como unidad dadora de electrones, por lo que sería interesante estudiar la influencia sobre el proceso de transferencia electrónica que produciría el cambio de la unidad dadora porfirina por exTTF, además de ver si afecta sobre el comportamiento como cable molecular del sistema oPP-enlace de hidrógeno.

Para la síntesis del exTTF es necesario preparar el derivado de fosfonato **47**. La síntesis del fosfonato de 1,3-ditio **47** se lleva a cabo en cuatro pasos de síntesis. En primer lugar una metilación, después una reducción de un doble enlace, a continuación se trata con ácido tetrafluorobórico y, por último, la formación del fosfonato **47** por tratamiento de **46** con fosfito de trimetilo, dando lugar al producto final, que se obtiene con excelentes rendimientos (Esquema 13).⁵⁸

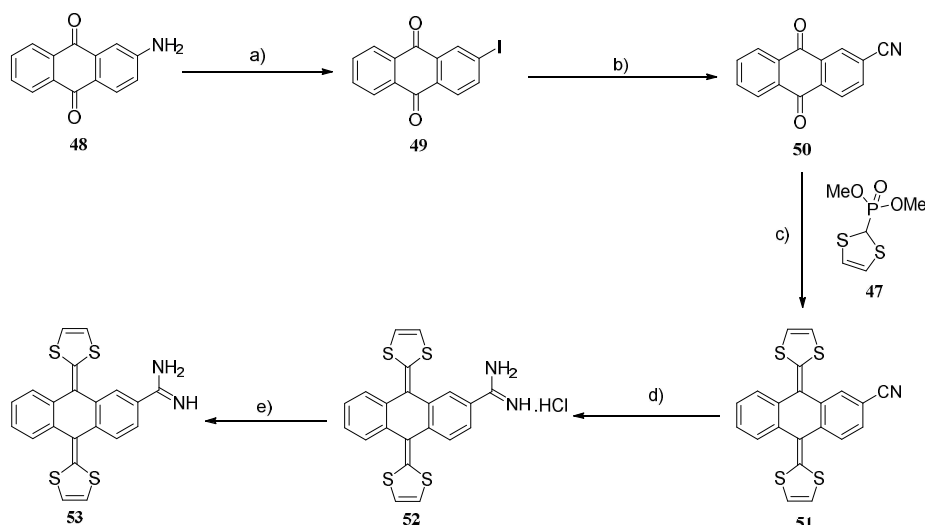
58. A. J. Moore, M. R. Bryce; *Synthesis*, **1991**, 26-28.



Esquema 13. a) 1. Me_2SO_4 , $100\text{ }^\circ\text{C}$; 2. AcOH , $0\text{ }^\circ\text{C}$; 3. $\text{HBF}_4\cdot\text{Et}_2\text{O}$, $0\text{ }^\circ\text{C}$, 95 %. b) NaBH_4 , EtOH , rt , 95%. c) $\text{HBF}_4\cdot\text{Et}_2\text{O}$, Ac_2O , $0\text{ }^\circ\text{C}$, 90%. d) $\text{P}(\text{OMe})_3$, NaI , MeCN , rt , 95%.

Para la síntesis de la unidad de exTTF con el grupo amidinio, partimos de la 2-aminoantraquinona **48**, la cual se hace reaccionar con HNO_2 , para generar la sal de diazonio y sustituirla por un yodo, generando la 2-yodoantraquinona **49**, siguiendo las condiciones de Sandmeyer⁵⁹ con un rendimiento del 55%. El posterior tratamiento con cianuro de cobre (I) utilizando como catalizador tetrakis(trifenilfosfina) de paladio (0) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ en DMF conduce a la 2-cianoantraquinona **50** con muy buen rendimiento. A través de una reacción de Wittig-Horner utilizando el fosfonato **47** en presencia de una base fuerte como es el *n*-butillitio se obtuvo el derivado de exTTF **51** funcionalizado con el grupo ciano necesario para la formación de la amidina. El paso clave de la ruta sintética es la formación de la amidina a partir del ciano derivado. Para ello, se lleva a cabo la reacción con una disolución de AlMe_3 y NH_4Cl en tolueno, y tras 48 h en ausencia de luz se obtiene la sal de amidinio **52** con buen rendimiento. Por último, la sal de amidinio **52** se neutraliza con KOH (0,1 M) obteniéndose la amidina **53** con rendimiento cuantitativo (Esquema 14).

59. a) H. O. House, D. G. Koepsell, W. J. Campbell, *J. Org. Chem.*, **1972**, 37, 1003-1011; b) R. W. Higgins, C. L. Hilton, S. D. Deochar; *J. Org. Chem.*, **1951**, 16, 1275-1277.



Esquema 14. a) HI, HNO₂, NaI, DMSO, 2 h, 40 °C, 55%. b) Pd(PPh₃)₄, CuCN, DMF, 24 h, 100°C, 90%. c) *n*-BuLi, THF, 12 h, -78°C a t.a, 70%. d) NH₄Cl, AlMe₃, tolueno, 48 h, 80 °C, 70%. e) KOH 0,1 M, 99%.

5.3.2.2. Estudios de la formación del complejo supramolecular

El primer experimento realizado fue a través de resonancia magnética nuclear de protón, aunque como se ha visto en el apartado anterior, este tipo de enlace amidinio-carboxilato posee una constante de asociación en torno a 10⁶ o 10⁵ M⁻¹, por lo que no puede ser calculada a través de esta técnica. No obstante, estos experimentos permiten observar los cambios de forma cualitativa.

En primer lugar, se midió el complejo **26a**·**53** a través de resonancia magnética nuclear, observando los protones de la unión amidina-carboxilato a 13 y a 9 ppm, cuyos desplazamientos indican la formación de dicho enlace supramolecular (Figura 45).

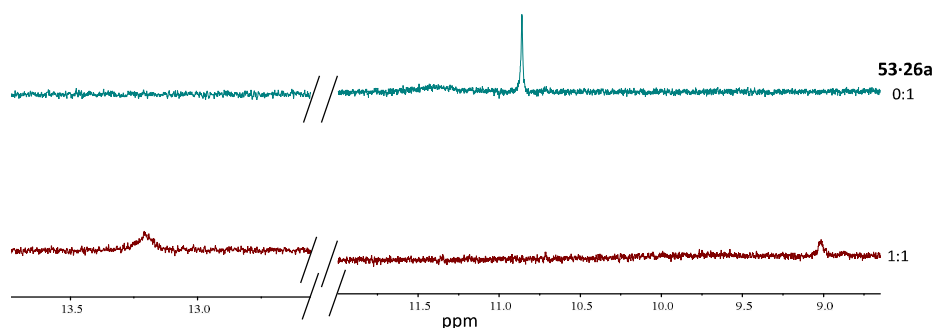


Figura 45. Espectro de ¹H RMN (300 MHz) de **26a** (4 mM, THF-*d*₈) (verde) con **26a**·**53** (0-5 mM, THF-*d*₈) (rojo).

Una vez demostrada la interacción entre ambos compuestos, se realizó una valoración mediante resonancia magnética nuclear de protón para observar la formación del complejo **26a**·**53**. Sobre una disolución de **53** (4 mM, THF- d_8) se van adicionando cantidades crecientes de **26a** hasta alcanzar una mezcla 1:1,4. Se puede observar como las señales correspondientes a los protones en *orto* a la amidina en el exTTF se desplazan a campo más bajo, de 7,76 ppm a 7,83 ppm. Este desplazamiento se estabiliza cuando se llega a la mezcla 1:1. Además, también se observa un pequeño desplazamiento de las señales en *orto* al ácido carboxílico para el derivado de fullereno, pasando de 8,11 ppm a 8,16 ppm (Figura 46).

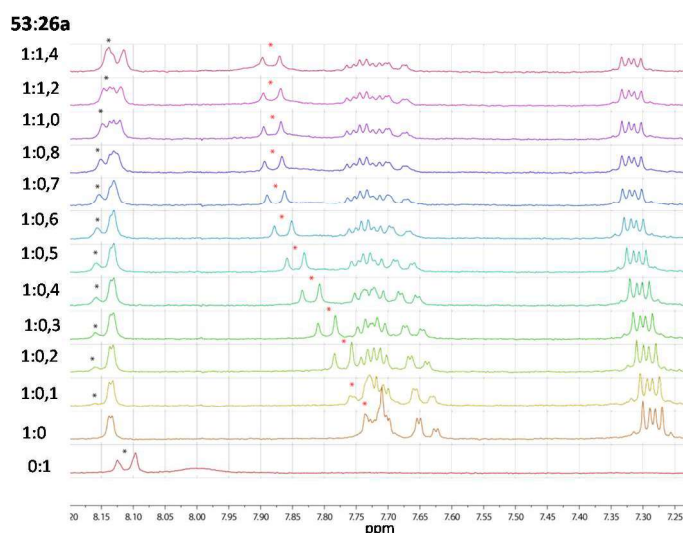


Figura 46. Valoración en ^1H RMN (300 MHz) de **53** (4 mM, THF- d_8) con **26a** (0-5 mM, THF- d_8).

Igualmente, se monitorizó la formación del complejo **26b**·**53** a través de resonancia magnética nuclear de protón. A una disolución de **53** (2 mM, THF- d_8) se van adicionando cantidades crecientes de **26b**. En la Figura 47 se muestra el desplazamiento a campos más bajos del protón en *orto* al grupo amidina, pasando de 7,09 a 7,76 ppm. Además, se observa el desplazamiento de las señales en *meta* al grupo ácido hacia campos más altos, desplazándose de 7,81 a 7,74 ppm.

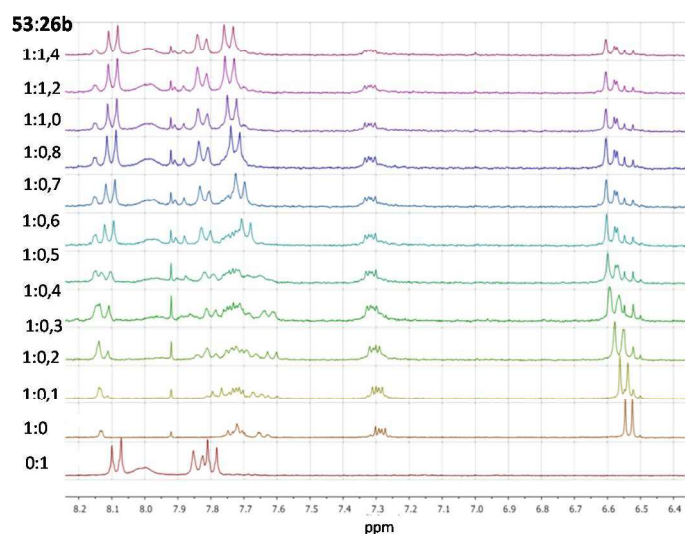


Figura 47. Valoración en ^1H RMN (300 MHz) de **53** (4 mM, THF-d_8) con **26b** (0-5 mM, THF-d_8).

Como en el caso de los complejos supramoleculares con porfirina, la formación de los complejos entre el exTTF (**53**) y los derivados de fulleropirrolidina (**26a-c**) fueron estudiados a través de espectroscopía UV-vis. En la Figura 48b se muestra la valoración para la formación del complejo **26a-53**. A una disolución de **53** (0,18 mM, THF) se adicionan cantidades crecientes de **26a** (0,58 mM, THF). Se observa la disminución de la banda a 439 y a 372 nm a medida que va aumentando la concentración de **26a**, además de la aparición de dos puntos isobésticos a 446 y 410 nm, debido a la formación del complejo supramolecular. Una representación de Job muestra una estequiometría 1:1 para el complejo (Figura 48c). Además, la constante de asociación fue calculada utilizando la ecuación 3 obteniéndose un valor de $(2,01 \pm 0,3) \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$.

$$\Delta A = \varepsilon_{\Delta HG} \left(\frac{1}{2} \left\{ \left([G]_0 + [H]_0 + \frac{1}{K_a} \right) - \sqrt{\left([G]_0 + [H]_0 + \frac{1}{K_a} \right)^2 + 4[H]_0[G]_0} \right\} \right) \quad (3)$$

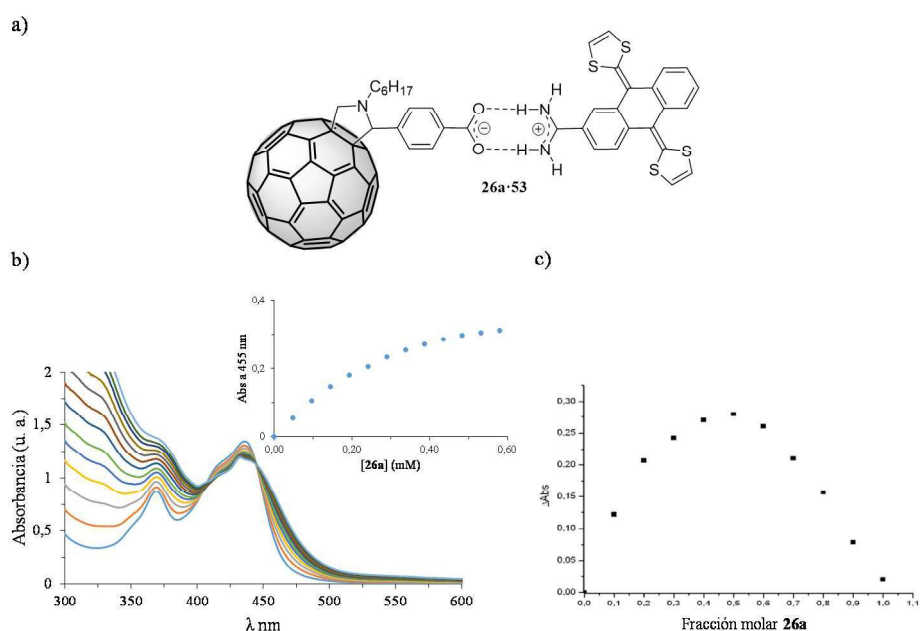


Figura 48. a) Estructura del complejo supramolecular **26a·53**. b) Valoración UV-vis de **53** (0,18 mM, THF) adicionando cantidades crecientes de **26a** (0-0,58 mM, THF). c) Representación de Job.

El experimento para el caso de la formación del complejo utilizando el dímero **26b** muestra, al igual que en el caso anterior, la disminución de las bandas a 439 y 372 del exTTF **53** (0,18 mM, THF) al aumentar la concentración de fulleropirrolidina **26b** en el medio. Además de la aparición de un punto isosbético a 446 nm, debido a la formación del complejo supramolecular. También se llevaron a cabo estudios para obtener la estequiometría del complejo a través de la representación de Job, obteniéndose una estequiometría 1:1. Para este complejo (**26b·53**) también se calculó la constante de asociación obteniéndose un valor de $1,0 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ (Figura 49).

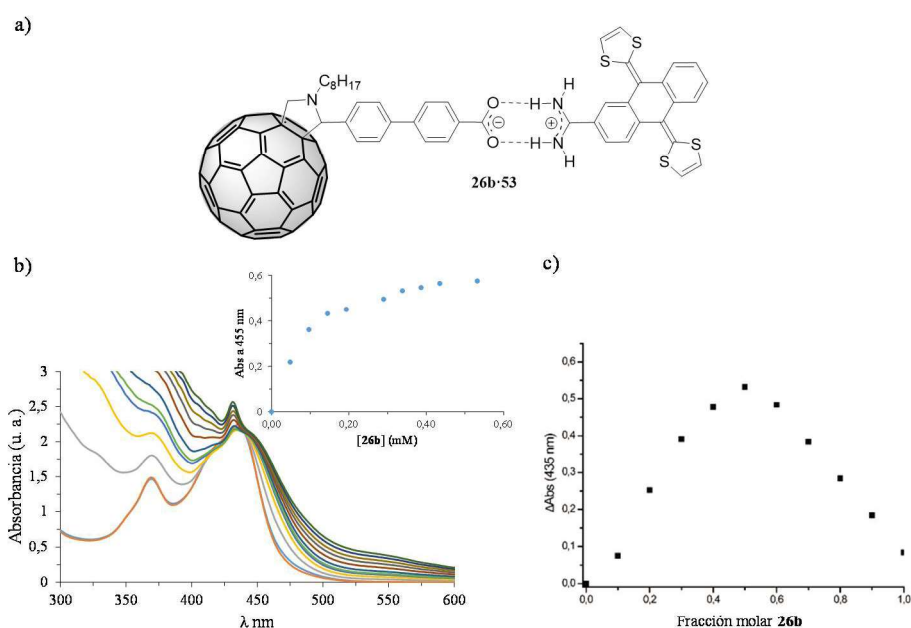


Figura 49. a) Estructura del complejo supramolecular **26b·53**. b) Valoración UV-vis de **53** (0,25 mM, THF) adicionando cantidades crecientes de **26b** (0-0,68 mM, THF). c) Representación de Job.

Los experimentos para el complejo **26c·53** mostraron, al igual que los casos anteriores, la disminución de las bandas del exTTF (**53**) a 439 y 372 nm a medida que aumentaba la cantidad de trímero en el medio, debido a la formación del complejo supramolecular (Figura 50).

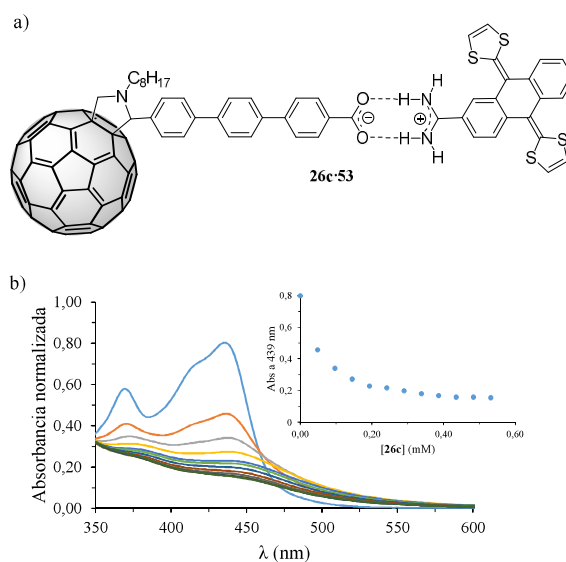


Figura 50. a) Estructura del complejo supramolecular **26c·53**. b) Valoración UV-vis de **53** (0,25 mM, THF) adicionando cantidades crecientes de **26c** (0-0,68 mM, THF).

Estudios preliminares en fluorescencia muestran una disminución de la banda de la fulleropirrolidina **26a** a 709 nm, a medida que se adicionan cantidades crecientes de **53** ($0-5.56 \cdot 10^{-5}$ M, THF) a una disolución de **26a** ($4.63 \cdot 10^{-5}$ M, THF). Esto indica una comunicación electrónica entre las unidades electroactivas (Figura 51).

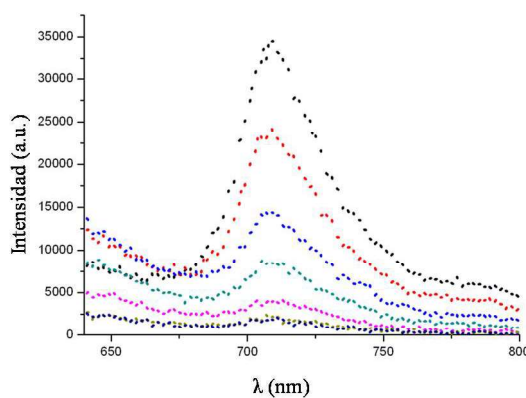


Figura 51. Valoración por fluorescencia de **26a** (4.63×10^{-5} M, THF) adicionando cantidades crecientes de **53** ($0-5.56 \times 10^{-5}$ M, THF).

Parte II.

*Díadas supramoleculares basadas en SWCNTs
y porfirinas como unidades electroactivas*

Parte II.

Exposición y discusión de resultados

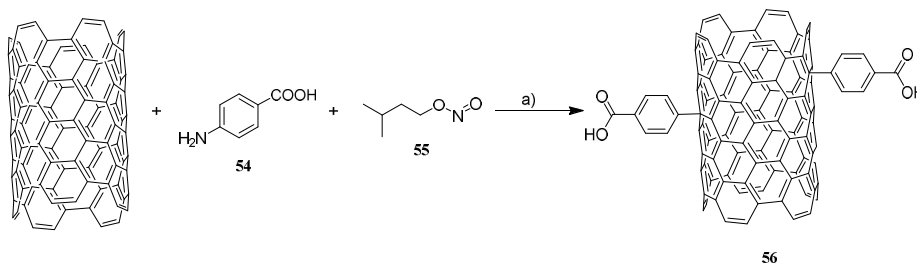
5.4. Parte II: Exposición y discusión de resultados

5.4.1. Síntesis de SWCNTs modificados químicamente

Como se ha señalado en los antecedentes, los nanotubos de carbono son un material que posee muy buenas propiedades mecánicas, electrónicas y ópticas. A su vez, son muy difíciles de manipular debido a su baja solubilidad, por lo que es necesario un tratamiento previo para mejorar su procesabilidad.

Un modo de mejorar dicha procesabilidad es la introducción de modificaciones químicas de tipo covalente, ya que los SWCNT pueden sufrir una gran variedad de reacciones químicas.⁶⁰

En nuestro caso, no sólo se busca la mejora de la solubilidad con la modificación covalente sino, también, la introducción del grupo ácido para posteriormente realizar la formación del complejo supramolecular. Una reacción muy estudiada y que puede introducir un grupo ácido fácilmente, es la reacción de Tour.⁶¹ Para ello, a una dispersión de SWCNTs en agua se adiciona ácido *p*-aminobenzoico y nitrito de isoamilo que, *in situ*, genera la sal de diazonio que por desprendimiento de N₂, genera un radical que reacciona con el nanotubo de carbono dando lugar al derivado SWCNTs **56**.



Esquema 15. a) H₂O, 70 °C, 24h.

60. a) B. Charleux, C. Copéret, E. Lacôte, *Chemistry of Organo-Hybrids: Synthesis and characterization of functional Nano-objects*, Wiley, **2015**. b) F. Giacalone, M. A. Herranz, N. Martín, *Carbon Nanostructures: Covalent and Macromolecular Chemistry*, en “*Supramolecular Chemistry of Fullerenes and Carbon Nanotubes*” Wiley-VCH, Eds. N. Martín, J.-F. Nierengarten **2012**.
61. a) J. L. Bahr, J. M. Tour, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3823-3824. b) J. M. Tour, C. A. Dyke, M. P. Stewart, F. Maya, *Synlett*, **2004**, 155-160.

Debido a la heterogeneidad del material, el grado de funcionalización que se obtiene es muy desigual, por lo que para obtener los nanotubos más funcionalizados se realizó un tratamiento posterior:

1. El crudo de reacción se sonica durante 3h.
2. La dispersión resultante se centrifuga durante 45 min a 500 r.p.m.
3. El sobrenadante que se obtiene de la centrifugación se filtra obteniendo un sólido negro.

Las porfirinas fueron sintetizadas siguiendo el procedimiento del capítulo anterior.

5.4.2. Estudio y caracterización de los complejos supramoleculares

La caracterización del complejo supramolecular se puede clasificar en dos partes; los estudios realizados en estado sólido a través de técnicas como el análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS), espectroscopía Raman y microscopía electrónica de transmisión (TEM), y los estudios realizados en disolución donde se utilizan dos técnicas diferentes para observar la formación del complejo supramolecular, espectroscopía UV-vis y espectroscopía de fluorescencia.

5.4.2.1. Caracterización del complejo supramolecular en estado sólido

La formación del complejo supramolecular se realiza mezclando una disolución de las distintas porfirinas (**42a-c**) (10 mg) en *o*-DCB (2mL) con los nanotubos de carbono funcionalizados con el ácido benzoico (**56**) (10 mg). A continuación, la dispersión de ambos compuestos se sonica durante 30 min. Transcurrido este tiempo se filtra, y el sólido se lava con *o*-DCB hasta que el filtrado sea incoloro.

Para estimar la cantidad de porfirina que ha quedado unida supramolecularmente a la superficie de SWCNT-COOH (**56**) se llevó a cabo el análisis termogravimétrico. Esta técnica nos da información sobre la pérdida en peso de la muestra al ser quemada. El porcentaje de pérdida dependerá del grado de funcionalización, por lo que el porcentaje de pérdida en peso deberá ser mayor en el caso de los complejos supramoleculares que para el nanotubo funcionalizado covalentemente (**56**).

Como se muestra en la Figura 52, la pérdida en peso para los nanotubos funcionalizados únicamente con el ácido benzoico **56** es de 16,95%. Esta pérdida se atribuye a la funcionalización presente en el SWCNT que puede ser

promediada en la presencia de un grupo funcional orgánico por cada 49 átomos de C. Además, este valor es menor que para las muestras de los complejos **56·42a** donde la pérdida en peso es del 25,20%, de 25,23% para **56·42b** y de 24,23% para **56·42c** (Figura 52). Es importante destacar que en todos los casos el porcentaje de pérdida en peso de las muestras de los complejos supramoleculares es mayor que para los nanotubos funcionalizados **56**. Además, la pérdida en peso de los complejos supramoleculares es muy semejante, lo que indica un grado de funcionalización supramolecular análogo para los tres tipos de porfirinas.

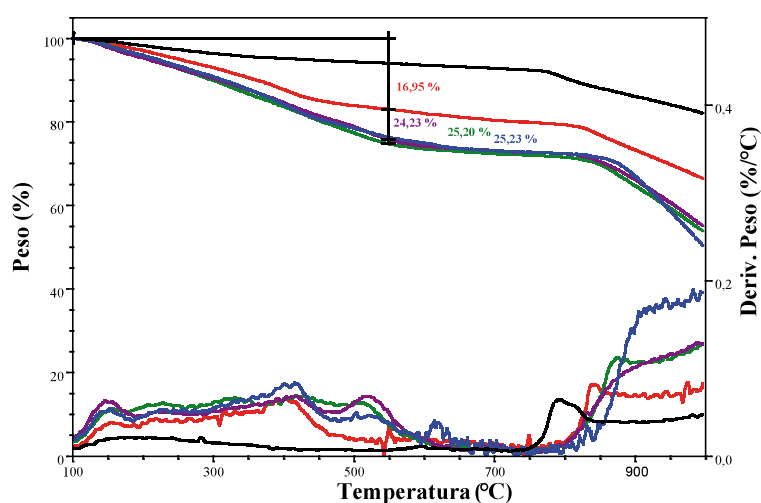


Figura 52. Análisis termogravimétrico de SWCNTs (negro), SWCNTs-COOH **56** (rojo), **56·42a** (verde), **56·42b** (azul) y **56·42c** (violeta).

La siguiente técnica utilizada para la caracterización de los complejos supramoleculares es la espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS). La información que se extrae de esta técnica son los elementos y el estado de oxidación de los mismos. La técnica se basa en irradiar la muestra en ultra alto vacío con un láser de Rayos X, el fotón interacciona con un electrón de un orbital atómico con una transferencia total de la energía del fotón hacia el electrón, ocurriendo la emisión del electrón del átomo. A través de dicha energía, se pueden obtener los datos tanto de los elementos de la muestra como de su estado de oxidación. Cabe destacar que esta técnica solo puede utilizarse para superficies con un máximo de 10 nm, ya que los fotones no podrían traspasar superficies de mayor espesor.

Los resultados obtenidos en XPS para SWCNT y SWCNT-COOH (**56**) muestran las señales características de la presencia de C (C1S) y oxígeno (O1S) a 284,7 eV y 583,3 eV (Figura 53). Las evidencias de la funcionalización

covalente sobre los SWCNTs las encontramos en dos aspectos: i) La deconvolución de la señal del C1S para **56** se encuentra acompañada por cinco diferentes curvas Gaussianas-Lorentzianas correspondientes a diferentes grados de oxidación del átomo de C (Csp^2 , Csp^3 , $C=$, $C-O$, $\pi-\pi^*$) y ii) el porcentaje atómico de O1S aumenta de un 4% para el SWCT de partida al 12% para SWCNT-COOH (**56**) (Figura 53).

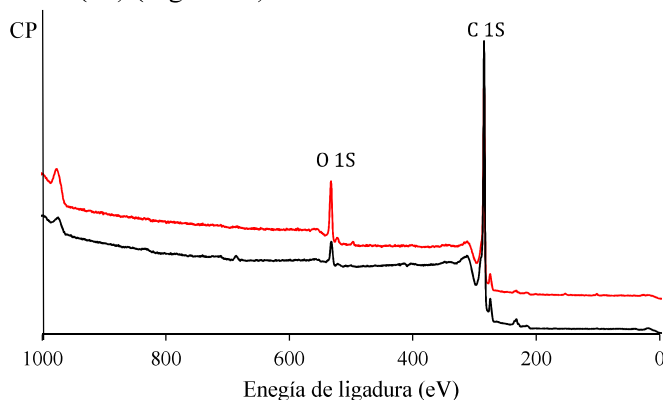


Figura 53. Espectro de XPS de **56** (rojo), SWCNT (negro).

Los complejos supramoleculares también fueron analizados por XPS. Cabe señalar la aparición de la señal característica del nitrógeno en los tres complejos supramoleculares debido a la presencia de la porfirina a 400 eV para **56·42a**, 398 eV para **56·42b** y **56·42c**. Esta pequeña diferencia en los valores de energía de enlace se debe al mayor carácter dador de la porfirina tanto de Zn como de Ni comparándola con la de H. Es interesante destacar en el complejo **56·42b** la presencia a 1022,2 y 1045,2 eV de las señales correspondientes al átomo de Zn ($2p^{3/2}$ y $2p^{1/2}$), y para el complejo **56·42c** las señales correspondiente al átomo de Ni a 872,0 y 855,5 eV atribuidas a $2p^{1/2}$ y $2p^{3/2}$, respectivamente.

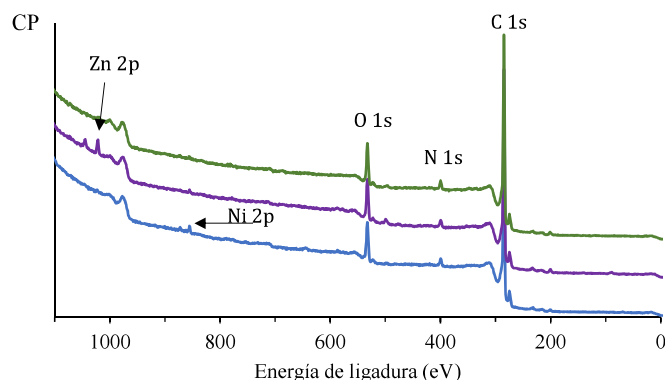


Figura 54. Espectro de XPS de los complejos supramoleculares: **56·42a** (verde), **56·42b** (azul) y **56·42c** (violeta).

Si analizamos los resultados de XPS obtenidos para los complejos supramoleculares podemos obtener más información si nos centramos en la banda del nitrógeno. Si deconvolucionamos dicha banda, se observa una diferencia de intensidades entre los diferentes nitrógenos que componen el complejo supramolecular. En el caso de los N para los complejos **56·42b** y **56·42c**, las intensidades de los dos tipos de nitrógenos son muy diferentes, siendo un 85% mayor uno de los nitrógenos frente a los otros. El de mayor proporción corresponde a los nitrógenos del núcleo de la porfirina al ser equivalentes. Y la otra banda corresponde con los N del grupo amidinio. En el caso de los N para el complejo **56·42a** esta proporción es muy parecida debido a la semejanza de los nitrógenos del núcleo de la porfirina y el grupo amidinio.

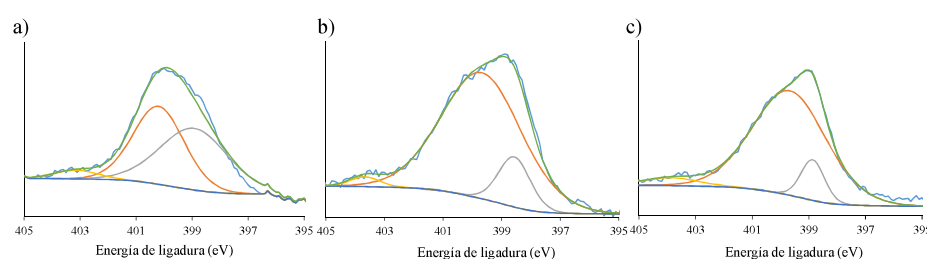


Figura 55. Deconvolución de la banda de nitrógeno **56·42a** (a), **56·42b** (b) y **56·42c** (c).

A continuación, se llevaron a cabo estudios de los complejos supramoleculares a través de espectroscopía Raman. Esta técnica es una de las más utilizadas para la caracterización de sistemas basados en SWCNT (Figura 56). Las bandas características de los nanotubos de carbono son las siguientes:

1. Bandas RBM, estas bandas aparecen a bajas frecuencias y están relacionadas con la quiralidad de los nanotubos de carbono de pared simple.
2. Banda D, se obtiene en torno a 1300 cm^{-1} y corresponde a una vibración prohibida. Únicamente aparece en los SWCNTs cuando se tienen defectos, es decir, nos da información sobre los carbonos con hibridación sp^3 .
3. Banda G, esta banda se encuentra en torno a 1600 cm^{-1} , y corresponde a la vibración fundamental tangencial. La información que nos proporciona está relacionada con los carbonos con hibridación sp^2 .
4. Banda G', se corresponde con un sobretono, la banda se encuentra en torno a 2650 cm^{-1} . Al igual que en el caso anterior nos proporciona información sobre los carbonos con hibridación sp^2 .

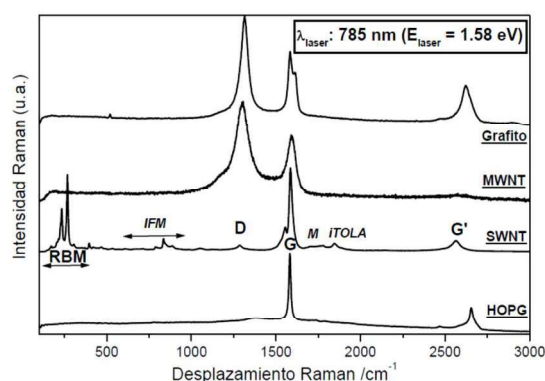


Figura 56. Espectro Raman de las distintas nanoformas de carbono.

Los espectros Raman recogidos para SWCNTs, **56-42a-c** tras irradiar con una longitud de onda de excitación de 785 nm, se muestran en la Figura 57. Las bandas RBM a 260 cm^{-1} muestran la presencia de nanotubos de carbono semiconductores, además, al ser una única señal estrecha nos indica una distribución de tamaños muy similar. La banda a 1293 cm^{-1} correspondiente a la banda D muestra un aumento debido a la funcionalización covalente, pasando la proporción I_D/I_G de 0,07 (SWCANT) a 0,40 (**56**), manteniéndose constante cuando se añade la porfirina. Y por último, cabe destacar el desplazamiento de la banda G, al formar el complejo supramolecular entre el nanotubo y la porfirina. Este desplazamiento es de aproximadamente 4 cm^{-1} cuando tenemos la HP (**42a**), 9 cm^{-1} para NiP (**42c**) y 18 cm^{-1} para ZnP (**42b**). Este desplazamiento se debe al carácter dador de la porfirina enlazada. Como se ha dicho anteriormente, de esta banda puede extraerse información relacionada con la nube electrónica del nanotubo, ya que al introducir el dador, dicha nube electrónica se modifica y la señal sufre un desplazamiento que probablemente esté relacionado con una transferencia de energía o electrónica entre las unidades electroactivas.

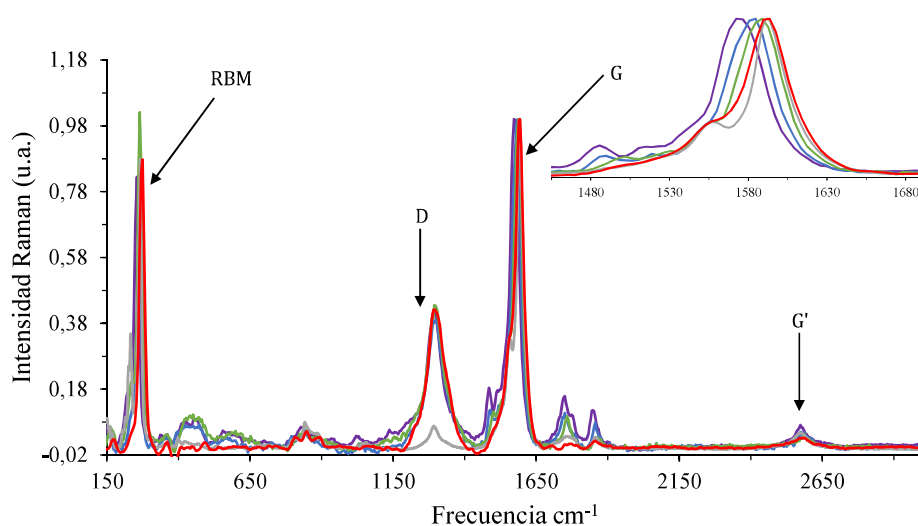


Figura 57. Espectro de Raman ($\lambda = 785$ nm) para SWCNTs (gris), SWCNTs-COOH **56** (rojo), **56-42a** (verde), **56-42b** (azul) y **56-42c** (violeta).

En las imágenes de TEM se pueden observar la presencia de nanotubos individualizados. Cabe señalar para el complejo supramolecular **56-42b** (Figura 58c), la presencia de una densidad mayor en las paredes de los SWCNT, si comparamos con los SWCNT de partida (Figura 58a). Este hecho confirmaría la formación del complejo supramolecular que corresponde con la Figura 58d.

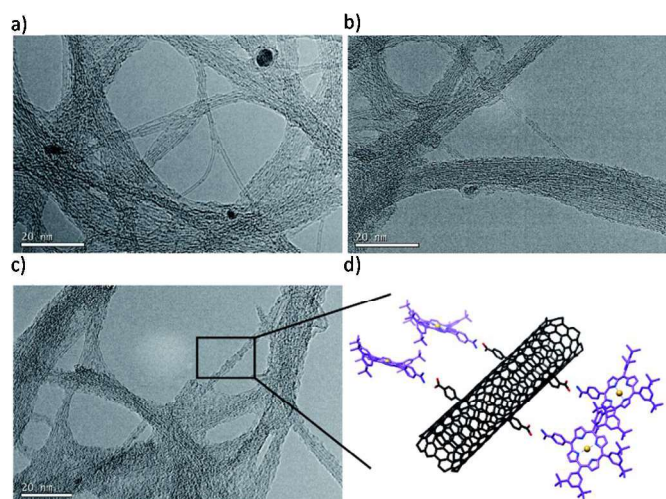


Figura 58. Imagen de TEM de a) SWCNTs puros, b) **56**, c) **56-42b** d) Estructura del complejo **56-42b**.

5.4.2.2. Caracterización del complejo supramolecular en disolución

Los estudios de la formación de los complejos supramoleculares en disolución se llevaron a cabo a través de espectroscopía UV-vis y fluorescencia. En el caso de los nanotubos de carbono, los estudios que pueden realizarse son cualitativos, ya que no se puede conocer la concentración exacta de los SWCNTs, y de ahí que no se pueda calcular ningún tipo de constante de asociación. Aun así, es interesante observar la formación del complejo a través de los cambios producidos sobre las bandas características de la porfirina.

Para llevar a cabo el estudio de la formación del complejo supramolecular, se prepara una disolución de porfirina (**42a-c**) ($2 \cdot 10^{-5}$ M) en *o*-DCB y se adicionan cantidades crecientes de una suspensión de SWCNT-COOH (**56**) (1 mg) en *o*-DCB (200 μ L). Los cambios observados en el ultravioleta para las porfirinas metaladas tanto de Ni como de Zn son similares, observándose la disminución de la banda Soret a 421 y 428 nm, respectivamente, y el aumento de la absorbancia en el resto del espectro, debido a la absorbancia del propio nanotubo de carbono, con la aparición de dos puntos isobésticos, para **56·42b** a 405 y 446 nm (Figura 59b) y a 396 y 441 nm para **56·42c** (Figura 59c). Un escenario diferente encontramos para HP (**42a**). Este caso, la formación del complejo supramolecular es más evidente como se muestra en la Figura 59a, ya que se produce una disminución de la banda Soret a 428 nm, a la vez que aparece una nueva banda a 458 nm. Este mismo efecto también se observa para las bandas Q, apareciendo una nueva banda a 677 nm. La presencia de dos puntos isobésticos a 400 y 440 nm también es indicativo de la formación del complejo supramolecular (Figura 59a).

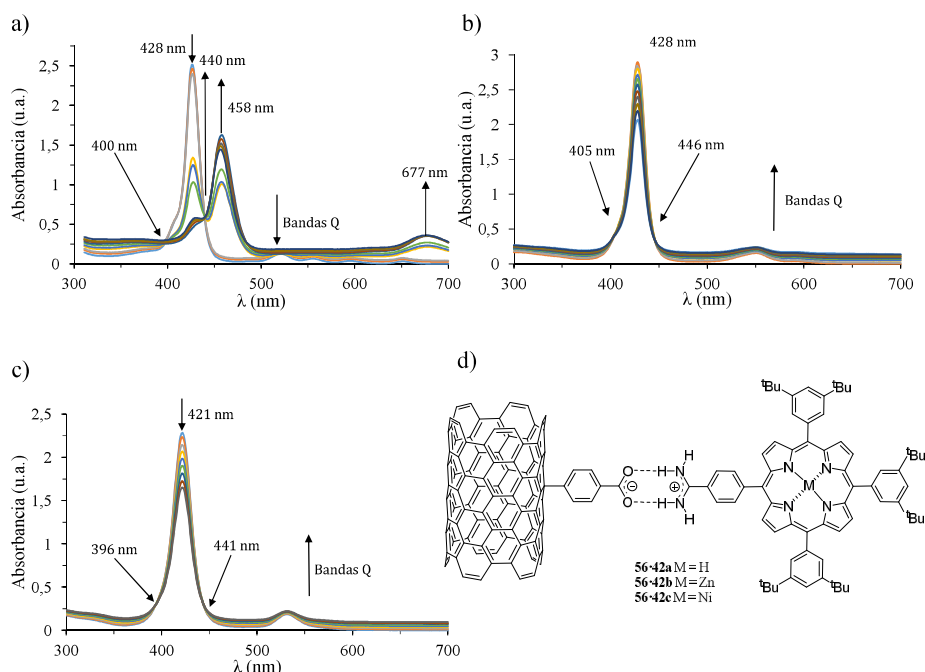


Figura 59. Valoración UV-vis de **42a** ($2 \cdot 10^{-5}$ M, *o*-DCB) (a), **42b** ($2 \cdot 10^{-5}$ M, *o*-DCB) (b) **42c** ($2 \cdot 10^{-5}$ M, *o*-DCB) (c) adicionando cantidades crecientes de SWCNT-COOH (**56**) d) Estructura del complejo supramolecular.

Para confirmar que esta nueva banda es debida a la formación del complejo supramolecular, se llevó a cabo un experimento de desnaturalización del complejo a través de la adición de un disolvente polar (CH_3OH) para provocar la ruptura del enlace amidinio-carboxilato (Figura 60a). Se produce la desaparición de la banda a 458 nm, y la recuperación de la banda Soret inicial de la porfirina a 428 nm. Este experimento confirmaría la formación del complejo **56·42a**.

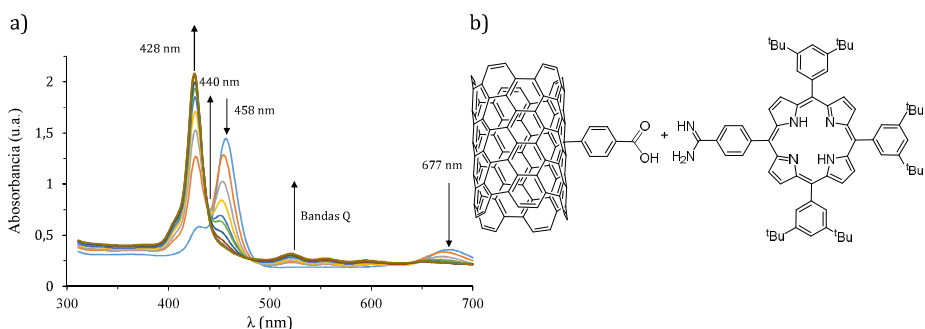


Figura 60. a) Proceso de desnaturalización del complejo supramolecular **56·42a** con MeOH. b) Estructura de **42a** y SWCNT-COOH (**56**).

Además, se realizaron experimentos de control con los SWCNT de partida y las porfirinas (**42a-c**), para comprobar que los cambios observados en las valoraciones que se muestran en las Figura 61a-b se deben a la unión entre el grupo amidina y ácido y no a interacciones π - π entre el nanotubo de carbono y las porfirinas. Para ello, se llevaron a cabo tres valoraciones donde a una disolución de HP (**42a**) ZnP (**42b**) o NiP (**42c**) se añadieron cantidades crecientes de una dispersión de SWCNTs. Como se muestra en la Figura 61a, la adición de SWCNTs de partida sobre una disolución de **42a-c** en *o*-DCB, provoca un aumento de la absorbancia a lo largo de todo el espectro, sin que la banda Soret sufra un cambio significativo (Figura 61b-c). Esta pequeña variación en la banda Soret puede deberse a interacciones π - π entre el nanotubo y la porfirina, aunque esta interacción es despreciable. Estas valoraciones confirman que los cambios observados en las valoraciones anteriores (Figura 59a-c) se deben a la interacción entre el grupo amidinio de las porfirinas y el grupo ácido de los nanotubos de carbono.

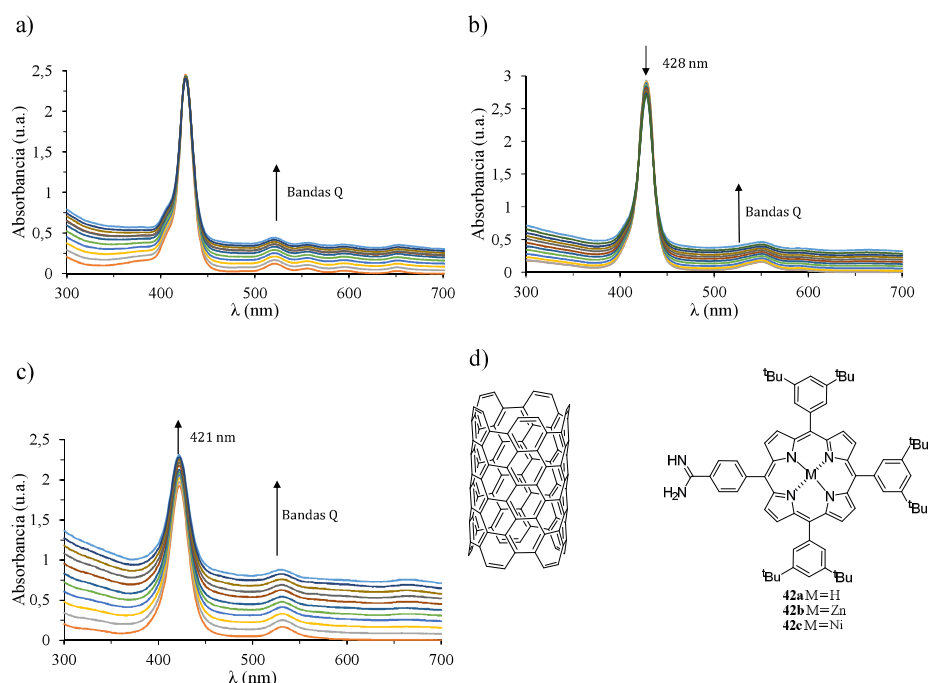


Figura 61. Valoración UV-vis de **42a** ($2 \cdot 10^{-5}$ M, *o*-DCB) (a), **42b** ($2 \cdot 10^{-5}$ M, *o*-DCB) (b) **42c** ($2 \cdot 10^{-5}$ M, *o*-DCB) (c) adicionando cantidades crecientes de SWCNTs d) Estructura de SWCNT y por de las porfirina.

Los últimos experimentos para el estudio de la formación del complejo supramolecular se realizaron mediante espectroscopía de fluorescencia.

En la Figura 62a-c se muestran los espectros de fluorescencia de las valoraciones para la formación de los complejos supramoleculares (**56**·**42a-c**). En los tres casos se observa una desactivación de la banda de fluorescencia de la porfirina al ir aumentando la cantidad de **56** en el medio, siendo mayor para el caso de ZnP (Figura 62b). Este hecho indica una comunicación electrónica entre la unidad dadora y la unidad aceptora de electrones, es decir, existe un proceso de transferencia electrónica o de energía entre ambas unidades, confirmando lo observado en los estudios Raman.

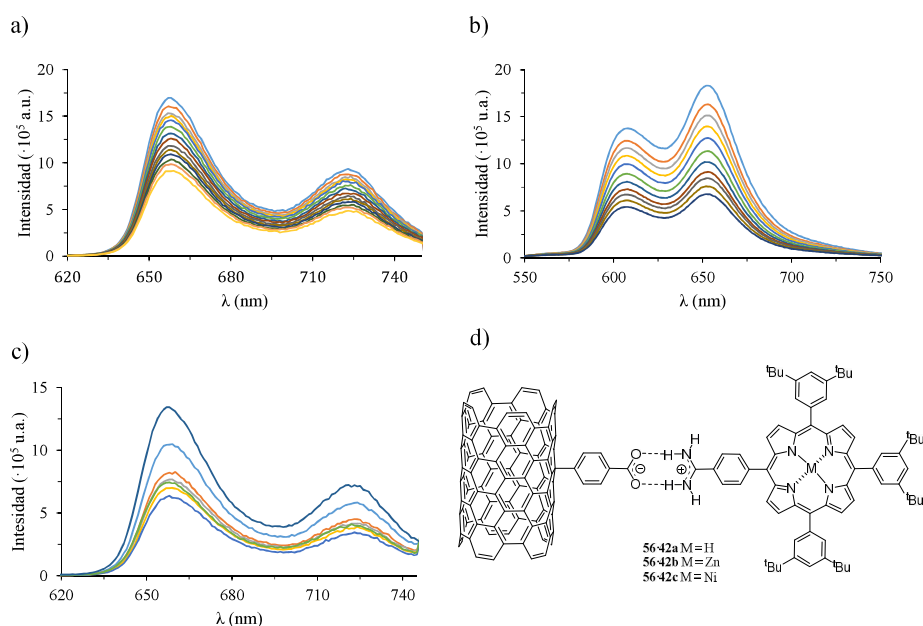


Figura 62 Valoración por fluorescencia ($\lambda_{exc} = 441 \text{ nm}$ O.A = 0,2) de **42a** ($2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, o-DCB) (a), **42b** ($2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, o-DCB) (b) **42c** ($2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, o-DCB) (c) adicionando cantidades crecientes de SWCNT-COOH (**56**) d) Estructura del complejo supramolecular.

Como se ha visto en la Figura 61, existe una pequeña interacción entre el nanotubo de carbono sin funcionalizar y la ZnP (**42b**), mientras que no se observa dicha interacción para HP (**42a**). Para comprobar este hecho a través de fluorescencia se procedió a realizar un experimento de control. A una disolución de las porfirinas **42a-b** se adicionaron cantidades crecientes de SWCNTs de partida (Figura 63). En ambos casos se observa una pequeña desactivación de la banda de la fluorescencia, siendo mayor en el caso de **42b**, aunque esta desactivación es menor que la mostrada en la Figura 62a-c, donde se utilizaron SWCNT-COOH (**56**). De este modo se confirma la existencia de una pequeña interacción π - π , que es prácticamente despreciable.

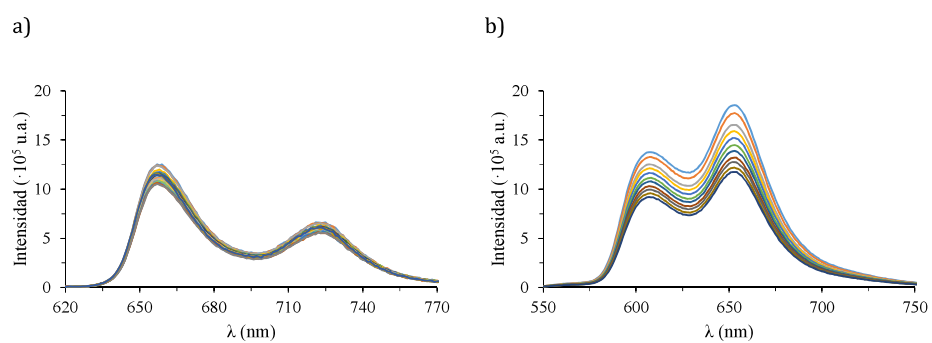


Figura 63. Valoración por fluorescencia ($\lambda_{exc} = 441 \text{ nm}$ O.A = 0,2) adicionando cantidades crecientes de SWCNTs a **42a** ($2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, o-DCB) (a) y **42b** ($2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, o-DCB) (b).

Parte III.

*Tríadas supramoleculares D-s-A basadas en
oligopéptidos de diferente longitud como
espaciador*

Parte III.

Exposición y discusión de resultados

5.5. Parte III: Exposición y discusión de resultados

El estudio del proceso de transferencia electrónica utilizando como cable molecular sistemas biológicos, en concreto, utilizando ADN⁶² ha sido desarrollado desde el descubrimiento de la doble hélice por Watson y Crick.⁶³ Y, sobretodo, desde la publicación del trabajo realizado por Eley y Spivey donde plantearon la posibilidad de que el ADN pueda transportar carga y comportarse como cable molecular.⁶⁴

Después de este descubrimiento se han llevado a cabo sistemas D-s-A donde el espaciador utilizado ha sido un fragmento de ADN. Un ejemplo fue el realizado por Shafirovich y col.⁶⁵ donde estudiaron la transferencia de carga en un sistema D-s-A, utilizando un espaciador que estaba compuesto por horquillas de bases de adenina (A) y timina (T) de diferente longitud. El análisis del proceso de separación de cargas para las horquillas A:T (1-4), mostró un mecanismo de tipo incoherente o secuencial a lo largo del espaciador, con un valor de β de $0,67 \text{ \AA}^{-1}$ (Figura 64). Sin embargo, el estudio del proceso de recombinación de cargas reveló un cambio en el mecanismo en función de la longitud del espaciador. Para las horquillas 1-4, el mecanismo observado es de tipo supercanje con un valor del factor de atenuación de $0,97 \text{ \AA}^{-1}$, mientras que al aumentar la longitud (5-7) se produce un cambio de mecanismo a secuencial o incoherente con un valor de β de $0,42 \text{ \AA}^{-1}$. Este comportamiento viene determinado por la diferencia en los niveles energéticos de LUMO del dador y el espaciador. Para longitudes pequeñas, la diferencia de energía entre los orbitales LUMO de ambos es muy grande, dominando un mecanismo de tipo supercanje, mientras que al aumentar la longitud del espaciador esta diferencia se iguala, siendo posible un mecanismo secuencial. Estos valores de β obtenidos para la RC estarían de acuerdo con los previamente publicados para

62. a) M. Ratner, *Nature*, **1999**, 397, 480-481. b) M. W. Grinstaff, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, 38, 3629-3635.

63. J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature* **1953**, 171, 737-738.

64. D. D. Eley, D. I. Spivey, *Transactions of the Faraday Society* **1962**, 58, 411-415.

65. F. D. Lewis, H. Zhu, P. Daublain, T. Fiebig, M. Raytchev, Q. Wang, V. Shafirovich, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 791-800.

el transporte de huecos de amino purina a guanina y naftaldimina/fenotiazina separados por 4-8 Å. ⁶⁶

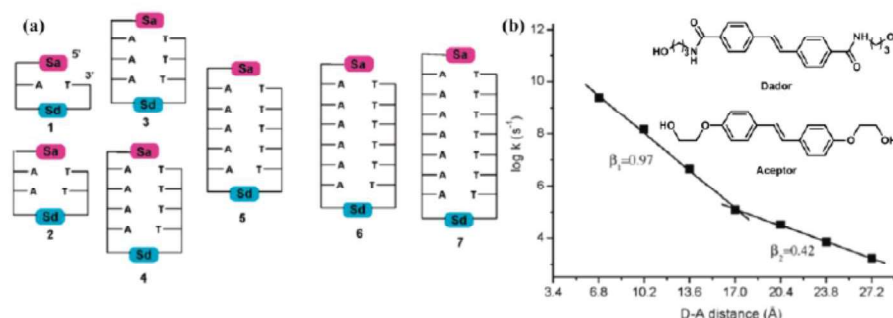


Figura 64. a) Estructuras D-s-A basadas en ADN. b) Cálculo del factor de atenuación para el proceso de recombinación.

Con estos antecedentes nos planteamos el diseño de un sistema supramolecular D-s-A utilizando espaciadores de tipo peptídico. En este caso, el espaciador se une covalentemente a la unidad aceptora de electrones, [60]fullereno, y en posición terminal poseerá un grupo ácido para su unión supramolecular con el grupo amidina de la porfirina de Zn.

5.5.1. Síntesis de fulleropirrolidinas quirales

Como se ha señalado en los objetivos, en esta parte de la memoria se va a llevar a cabo la síntesis de los derivados de fulleropirrolidina enantioméricamente puros con el fin de evaluar cómo afecta la quiralidad sobre los procesos de transferencia electrónica en estos sistemas supramoleculares.

En la bibliografía encontramos ejemplos donde se muestran cómo las propiedades de fotocorriente de un sistema pueden verse afectado por la quiralidad del compuesto. Uno de los primeros ejemplos fue publicado por Aida y col. (Figura 65).⁶⁷ En este caso, se observaron diferentes valores de movilidad de carga cuando se usaba la díada enantioméricamente pura o la mezcla racémica. Cuando se usaba la mezcla racémica, se observó a través de

66. a) T. Takada, K. Kawai, X. Cai, A. Sugimoto, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 1125-1129. b) V. Shafirovich, A. Dourandin, W. Huang, N. P. Luneva, N. E. Geacintov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, 2, 4399-4408.
67. Y. Hizume, T. Tashiro, R. Charvet, Y. Yamamoto, A. Saeki, S. Seki, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 6628-6629.

microscopía electrónica de barrido (SEM) que la muestra presenta una morfología formada por esferas, con valores de movilidad de huecos del orden de $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Sin embargo, cuando se utilizaba la díada enantioméricamente pura se observó la formación de fibras y, en este caso la movilidad de carga era varios órdenes de magnitud mayor, obteniéndose valores de $0,14 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para la movilidad de los electrones y $0,10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para los huecos (Figura 65).

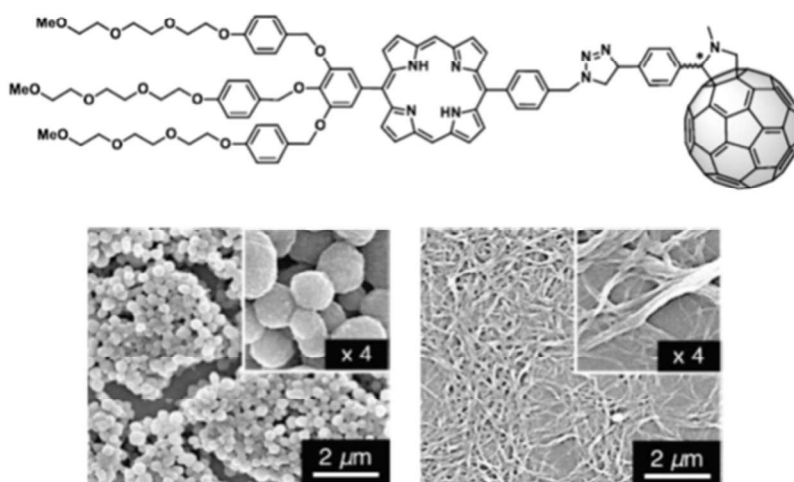
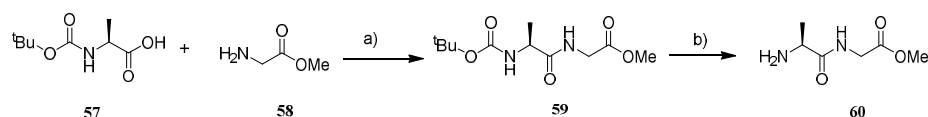


Figura 65. a) Estructura dador-aceptor basada en porfirina y fulleropirrolidina. b) Imagen de SEM de la mezcla enantiomérica. c) Imagen de SEM del compuesto enantioméricamente puro.

En primer lugar, se llevará a cabo la síntesis de los péptidos usando como aminoácidos alanina y glicina que se utilizarán como espaciadores. Para la síntesis del dipéptido (**59**) se llevó a cabo una reacción de amidación entre la *N*-terc-butoxicarbonil-L-alanina y la glicina metil éster con previa activación del grupo ácido de la alanina con HBTU y DIPEA. La posterior reacción de desprotección del grupo amino con TFA en CH₂Cl₂ conduce al dipéptido **60** con buen rendimiento (Esquema 16).



Esquema 16. a) HBTU, DIPEA, DMF, 16 h, 90%. b) TFA, CH₂Cl₂, 2 h, 95%.

El pentapéptido **61** fue obtenido utilizando la síntesis de péptidos en fase sólida empleando una resina de tipo Wang que posee anclada una L-alanina Fmoc protegida (Figura 61).

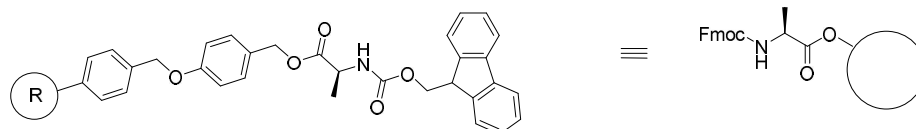
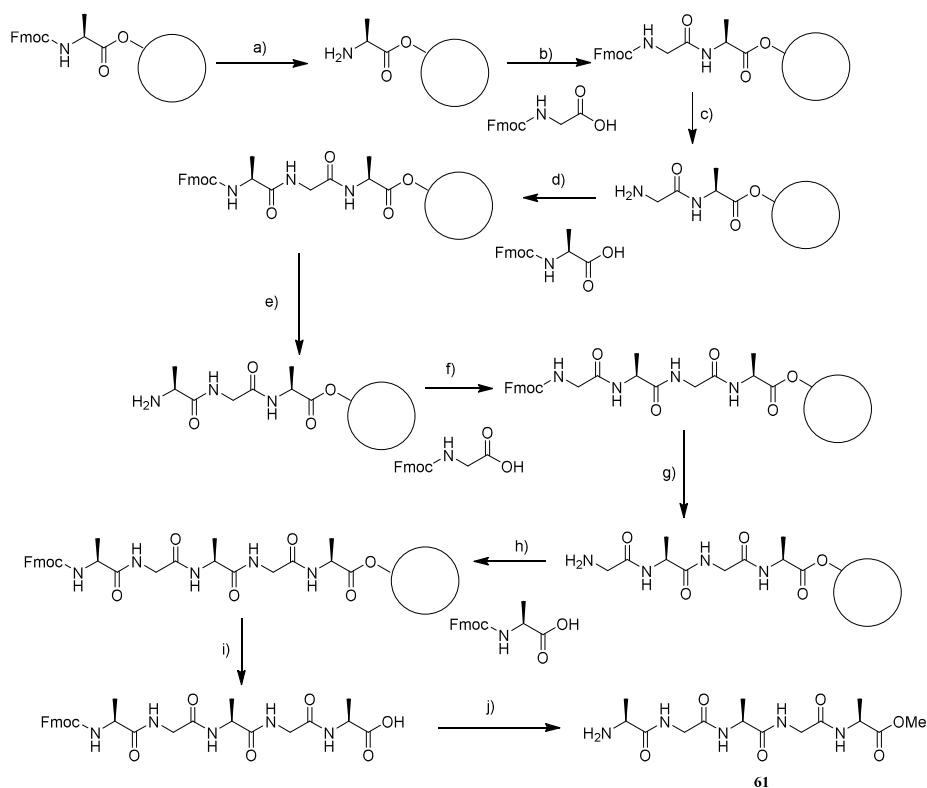


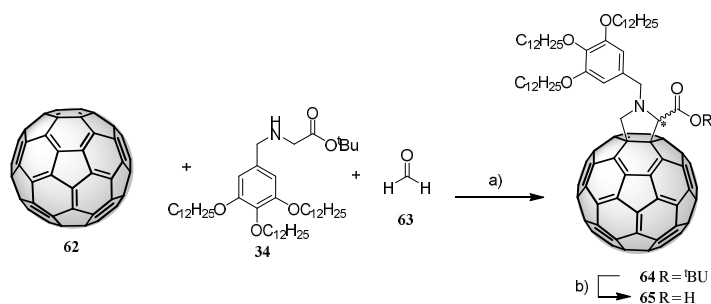
Figura 66. Estructura de la resina Fmoc-L-ala-Wang.

En primer lugar, se realiza la desprotección del grupo amino, haciéndolo reaccionar con piperidina en DMF, para posteriormente proceder al anclaje del segundo aminoácido, glicina Fmoc protegida, a través de la activación del ácido con HBTU y DIPEA. La síntesis continúa con la desprotección de nuevo, del grupo Fmoc en las mismas condiciones anteriores y reacción de amidación de la alanina Fmoc protegida con el péptido anclado a la resina. A partir de aquí, se realizan una secuencia de anclajes y desprotecciones, intercalando los péptidos alanina y glicina hasta obtener el pentapéptido deseado. El último paso de la síntesis en fase sólida es la desprotección del grupo Fmoc, y el desanclaje del péptido de la resina, utilizando TFA. Para evitar reacciones secundarias al realizar la amidación entre el péptido y la fulleropirrolidina, se debe proteger el grupo ácido formando el éster metílico. Para ello, el pentapéptido obtenido de la resina se hace reaccionar con trimetilsilildiazometano dando lugar al producto **61** con buen rendimiento (Esquema 17).



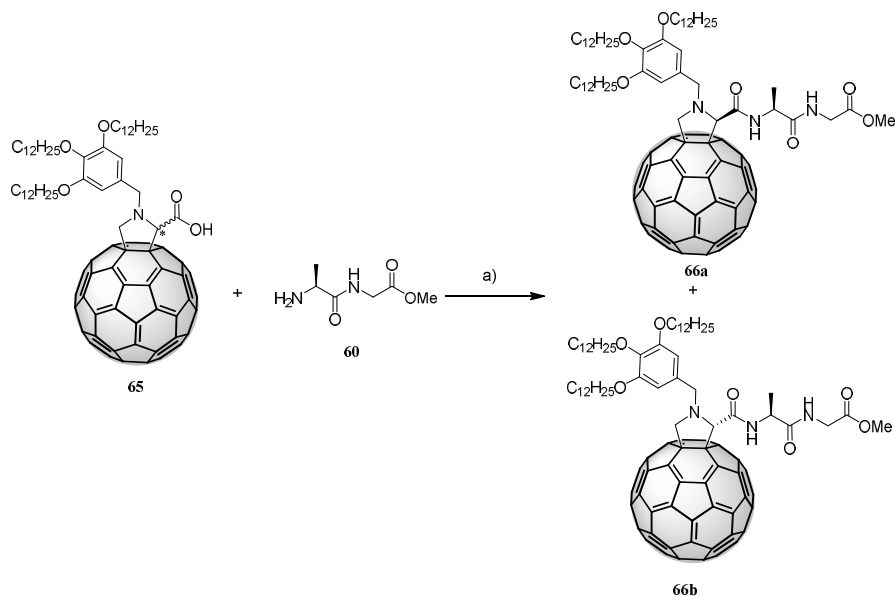
Esquema 17. a, c, e y g) Piperidina, DMF. b, d, f y h) HBTU, DIPEA, DMF. i) 1. Piperidina, DMF; 2. TFA, CH_2Cl_2 , j) Trimetilsilildiazometano, MeOH, 2 h, 85%.

Una vez obtenidos los espaciadores peptídicos de diferente longitud, se llevó a cabo la síntesis de los derivados de fulleropirrolidina. Para aumentar la solubilidad de los derivados de fullereno, se realizó la reacción de Prato utilizando el aminoéster **34**, previamente sintetizado. El iluro de azometino generado *in situ* entre **34** y **63** reacciona con uno de los dobles enlaces del C_{60} , obteniéndose la correspondiente fulleropirrolidina **64**. La posterior reacción de hidrólisis en medio ácido, utilizando TFA, genera el ácido carboxílico **65** para a continuación reaccionar con los derivados peptídicos (Esquema 18).



Esquema 18. a) *o*-DCB/Tolueno (1:1), Δ , 16h, 45%. b) TFA, CH₂Cl₂, 2 h, 99%.

Para la obtención del sistema A-s, se realizó una reacción de amidación entre el dipéptido (**60**) y la fulleropirrolidina **65**. En primer lugar, se activa el ácido de la fulleropirrolidina **65** con HBTU en presencia de DIPEA, a continuación se adiciona el dipéptido **60** y tras 16 h a temperatura ambiente, se obtiene una mezcla de diastereoisómeros que pueden separarse a través de una cromatografía preparativa en capa fina utilizando como eluyente CH₃Cl/MeOH 100:1, dando lugar a los productos **66a-b** con un rendimiento del 46% para cada diastereoisómero (Esquema 19).



Esquema 19. a) HBTU, DIPEA, DMF, t.a. 16 h, 69%.

Ambas muestras se inyectaron en HPLC haciéndolas pasar a través de una columna no quiral (Buckyprep) para comprobar su grado de pureza y se obtuvo

un pico en cada muestra con tiempos de retención diferentes, lo que confirma la pureza de las muestras.

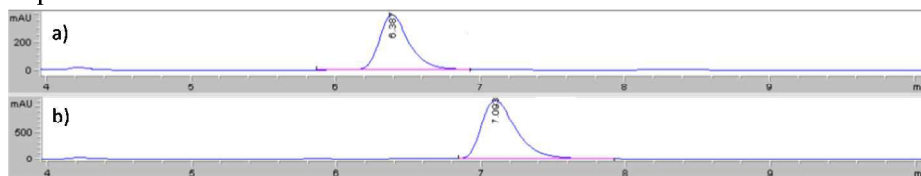


Figura 67. Cromatograma de **66a** (a) y **66b** (b).

El cálculo de la configuración absoluta del carbono de la fulleropirrolidina puede determinarse a través de dicroísmo circular (CD), utilizando las reglas empíricas conocidas como reglas del sector.⁶⁸ En primer lugar medimos los dicroísmos circulares de los diastereoisómeros obtenidos (Figura 68). En el caso del derivado **66b** se obtiene una señal negativa a 432 nm que indica que el grupo más voluminoso se coloca en el sector negativo, estando los sustituyentes del N a lo largo del enlace 6-6 del fullereno, determinaríamos que la configuración absoluta de **66a** es la (*R,S*) (Figura 68, línea azul) mientras que **66b** sería (*S,S*) (Figura 68, línea verde).

68. J. Marco-Martínez, V. Marcos, S. Reboredo, S. Filippone, N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 5115-5119.

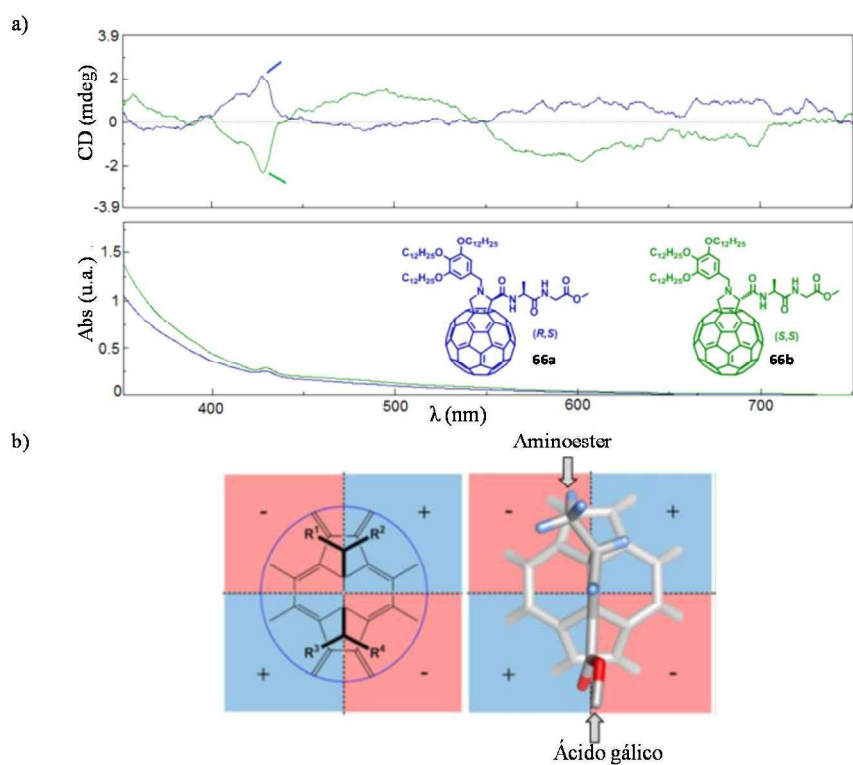
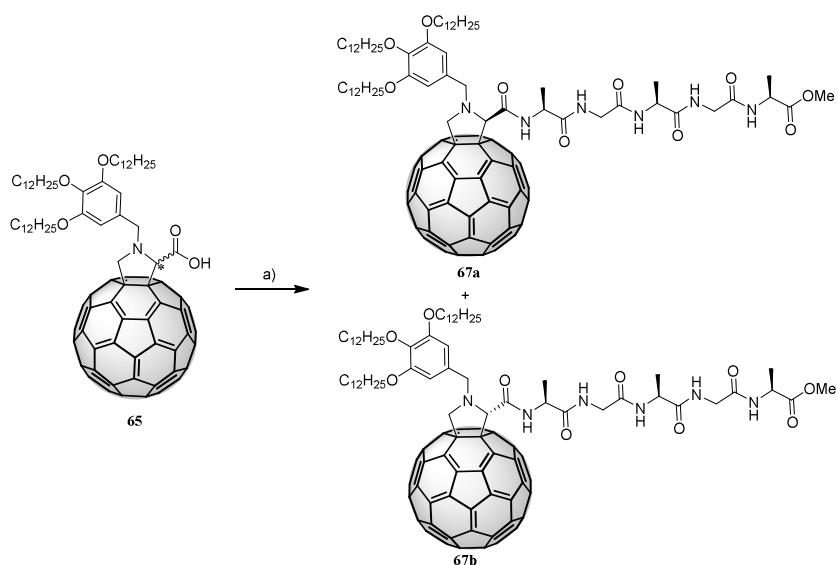


Figura 68 a) Espectro de dicroísmo circular (arriba) de **66a** ($5,6 \cdot 10^{-4}$ M, CHCl_3) (verde) y **66b** ($5,6 \cdot 10^{-4}$ M, CHCl_3) (azul). b) Aplicación de la regla del sector para **66b**.

La síntesis del sistema A-s siendo el espaciador el pentapéptido **61** se realizó siguiendo el procedimiento anteriormente descrito. La activación del ácido de la fulleropirrolidina **65** con HBTU y la posterior reacción con el aminoéster **61** da lugar a la formación de los diastereoisómeros **67a-b**, los cuales fueron separados a través de una cromatografía preparativa en capa fina usando la mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (30:1) como eluyente (Esquema 20).



Esquema 20. a) HBTU, DIPEA, DMF, t.a., 12 h, 45%.

Al igual que en el caso anterior, el perfil del HPLC mostró diferentes tiempos de retención para los diastereoisómeros **67a** y **67b**. Además, se llevaron a cabo los espectros de CD y la determinación de la configuración absoluta. Así, **67a** que tiene un efecto Cotton positivo a 432 nm posee una configuración absoluta (*R,S,S,S*) (Figura 69, línea azul) y para **67b** (Figura 69, línea verde) es (*S,S,S,S*).

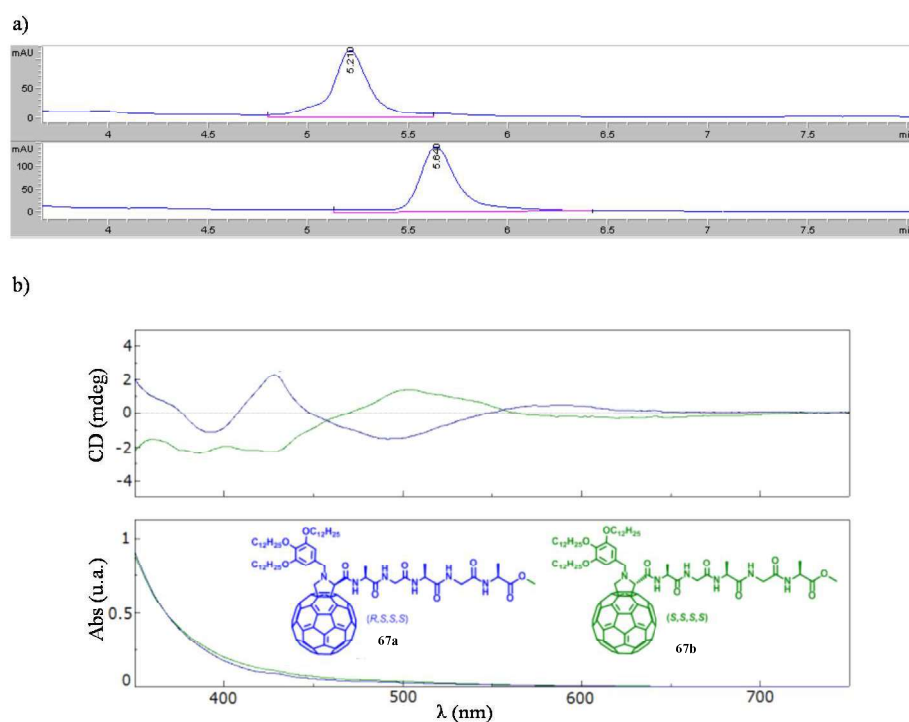
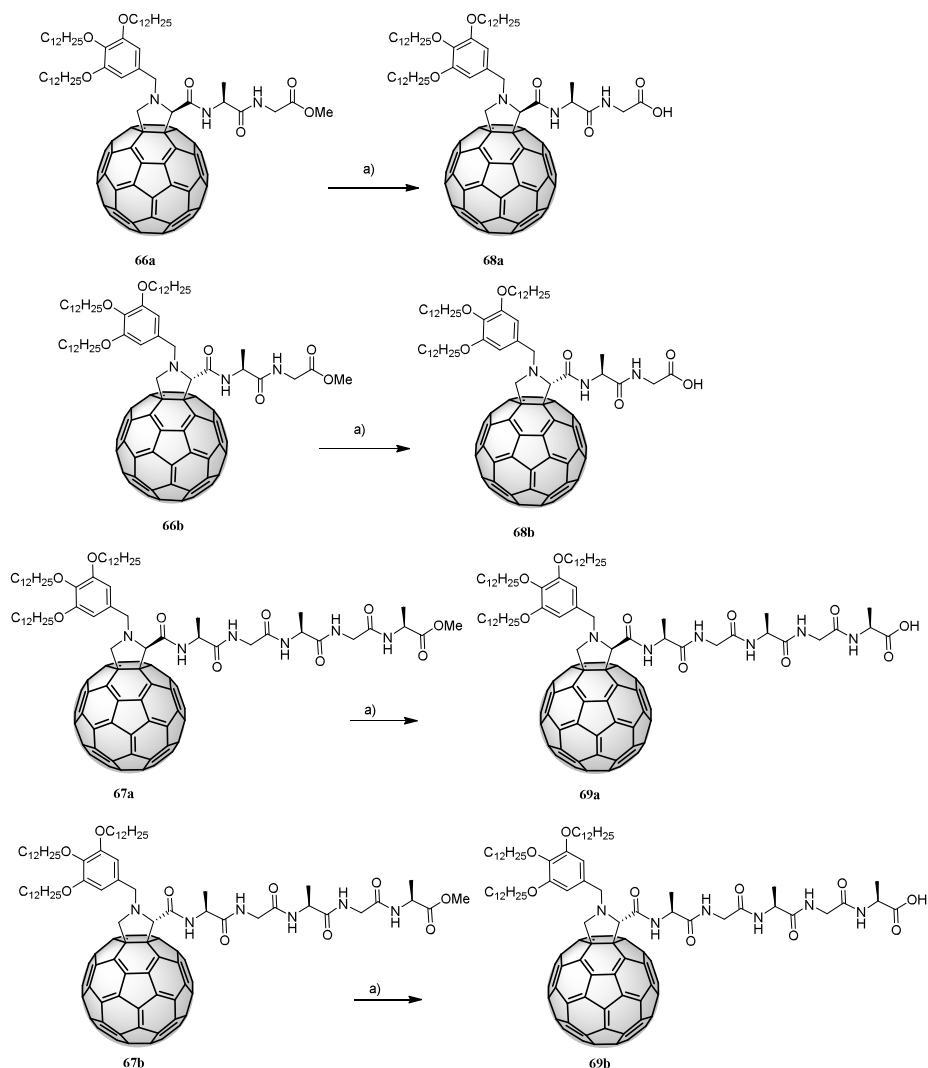


Figura 69. a) Cromatograma de **67a** y **67b**. b) Espectro de dicroísmo circular (arriba) y UV-vis de **67a** ($5,6 \cdot 10^{-4}$ M, CHCl_3) (verde) y **67b** ($5,6 \cdot 10^{-4}$ M, CHCl_3) (azul).

La obtención de los productos finales en el caso **68a-b** y **69a-b** se llevó a cabo a través de una reacción de hidrólisis en medio ácido de los ésteres correspondientes **66a-b** y **67a-b**, obteniéndose los productos finales con rendimientos moderados para **68a-b**, y bajos, en torno al 25-30%, para **69a-b**.



Esquema 21. a) TFA/HCl, dioxano, Δ , overnight, 30-45%.

Todos los compuestos han sido caracterizados con las técnicas espectroscópicas habituales. En la Figura 70 se muestra el espectro de resonancia magnética nuclear de protón para el derivado **68a**. Es interesante destacar las señales correspondientes a los NH de la unidad peptídica a un desplazamiento de 8,09 ppm para la alanina y de 6,97 ppm para la glicina. También cabe señalar los protones de la fulleropirrolidina que se obtienen como un doblete que integra para dos protones a un desplazamiento de 4,88 ppm y a 4,22 ppm para 1 protón. Por último, el protón del carbono α de la alanina aparece como un multiplete a un desplazamiento de 4,76-4,83 ppm y los protones de la glicina como doblete a un desplazamiento de 3,98 ppm para uno de ellos y el otro como un multiplete que integra para dos protones a 3,70-3,83 ppm. Dado que los experimentos para

la formación del complejo supramolecular se llevaron a cabo tanto en cloroformo como en MCH, se procedió a realizar los espectros en MCH deuterado, pero se obtuvieron señales muy anchas en todo el espectro para ambos diastereoisómeros.

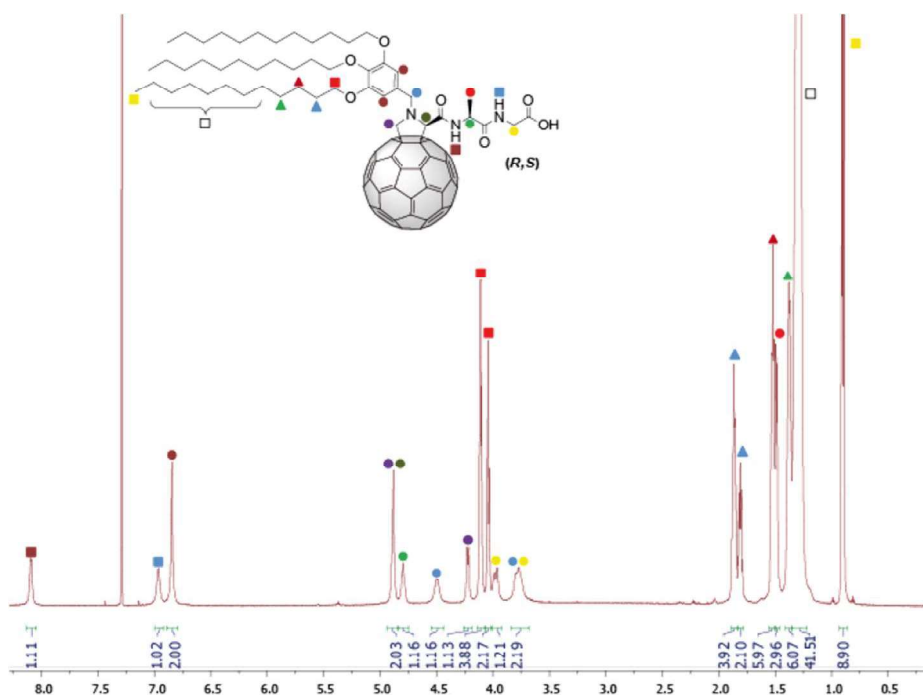


Figura 70. Espectro de ¹H-RMN (700 MHz) para el derivado **68a** (0,5 mM, CDCl₃).

Para la caracterización de los compuestos **68a-b** y **69a-b** también se llevaron a cabo experimentos de dicroísmo circular (CD). En la Figura 71 se muestran los espectros de dicroísmo para **68a-b** tanto en MCH como en cloroformo. En el caso de **68a** se observan diferentes respuestas dicroicas cuando pasamos de CHCl₃ a MCH. En cloroformo se observa un efecto Cotton negativo a 545 y 470 nm y positivo a 432 nm, mientras que en MCH la señal dicroica es contraria. Para el derivado **68b** ambos espectros son iguales, observándose un efecto Cotton positivo a 550 nm, negativo a 478 nm y positivo a 400 nm.

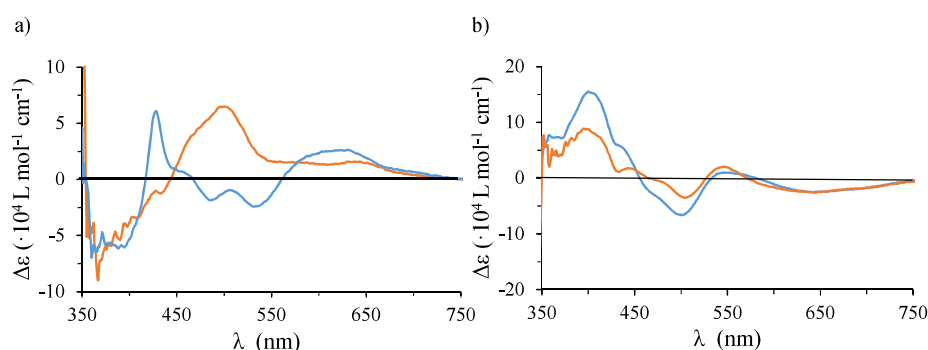


Figura 71. Espectros de CD en diferentes disolventes para **68a** (0,5 mM)(a) y **68b** (0,5 mM)(b), CHCl_3 (azul) y MCH (naranja)

El espectro de CD para el compuesto **69a-b** muestra el mismo comportamiento en CHCl_3 , un efecto Cotton negativo a 580 nm, positivo a 462 nm y negativo a 430 nm (Figura 72).

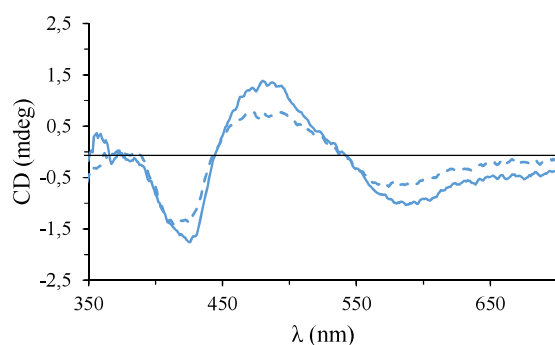


Figura 72. Espectro de CD para **69a** (0,4 mM, CHCl_3) (línea discontinua) y **69b** (0,4 mM, CHCl_3) (línea continua).

5.5.2. Estudios de la formación de los complejos supramoleculares

Los estudios para la formación del complejo supramolecular se llevaron a cabo a través de espectroscopía UV-vis en CHCl_3 y MCH. La valoración para la formación del complejo **42b·68a** en CHCl_3 muestra como la adición de cantidades crecientes de **68a** ($0-3,5 \cdot 10^{-5}$ M) sobre una disolución de **42b** ($2,5 \cdot 10^{-5}$ M) produce una disminución de la banda Soret de la porfirina a 425 nm. Este hecho estaría relacionado con la interacción de las unidades electroactivas y la formación del complejo. Los resultados obtenidos usando como disolvente MCH son similares, observándose la disminución de la banda Soret de la porfirina a medida que aumenta la cantidad de **68a** en el medio (Figura 73).

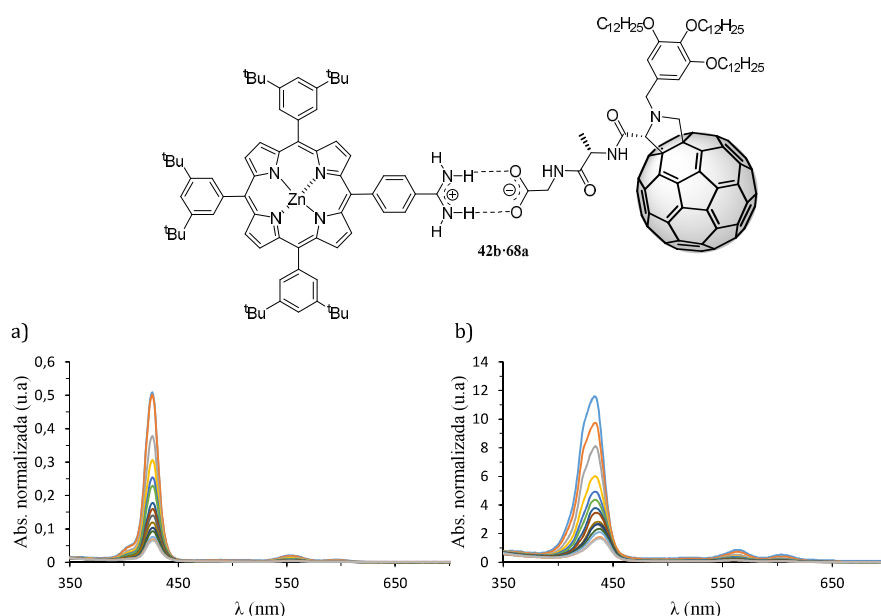


Figura 73. Valoración UV-vis de la ZnP (**42b**) ($2,5 \cdot 10^{-5}$ M) con **68a** ($0-3,5 \cdot 10^{-5}$ M) en CHCl_3 (a) y MCH (b).

En el caso del complejo supramolecular **42b**·**69b**, la Figura 74a muestra la disminución de la banda Soret a 425 nm en CHCl_3 a medida que adicionamos cantidades crecientes de **69b** ($0-3,5 \cdot 10^{-5}$ M) sobre una disolución de **42b** ($2,5 \cdot 10^{-5}$ M). Debido a la insolubilidad de **69b** en MCH es necesario preparar disoluciones de **42b** y **69b** en CHCl_3 y a continuación mezclarlas manteniendo constante la concentración de ZnP ($2,5 \cdot 10^{-5}$ M) y aumentando gradualmente la cantidad de **69b** ($0-3,5 \cdot 10^{-5}$ M). Una vez mezcladas, se elimina el disolvente y se redisuelve en MCH para observar la evolución a través del UV-vis. Como ocurría en los casos anteriores, se observa la disminución de la banda Soret a 425 nm de la porfirina a medida que aumenta la concentración de **69b** en el medio, debido a la formación del complejo (Figura 74b). Otro hecho a destacar es que una vez formadas las mezclas de **42b**·**69b** en MCH no se observa en ningún momento que aparezca un precipitado de **69b**. Esto es indicativo de la complejación del fullereno en presencia de la porfirina.

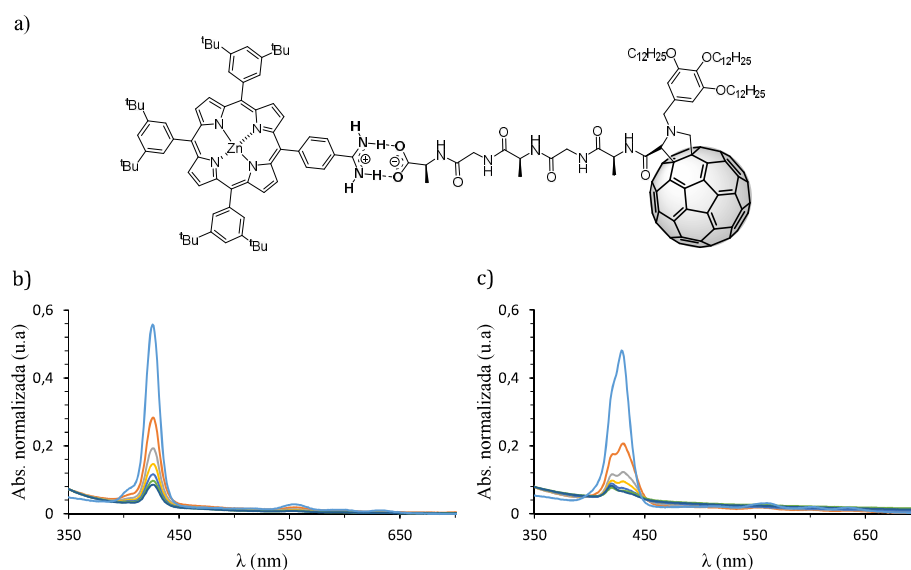


Figura 74. Estructura del complejo supramolecular **42b·69b** (a). Valoración UV-vis de la ZnP (**42b**) ($2,5 \cdot 10^{-5}$ M) con **69b** ($0-3,5 \cdot 10^{-5}$ M) en CHCl_3 (b) y MCH (c).

Los complejos supramoleculares formados para las tríadas D-s-A, usando como espaciador dipéptido y pentapéptido (**42b·68a-b** y **42b·68a-b**) fueron estudiados a través de CD. En primer lugar, se midieron las mezclas 1:1 de **42b·68a-b** tanto en MCH como en CHCl_3 . En la Figura 75a-b se muestran los espectros de dicroísmo para el caso de **42b·68a**. En ambos casos, se produce una transferencia de la quiralidad de la fulleropirrolidina a la ZnP, siendo más acusado cuando usamos MCH como disolvente. La señal dicroica obtenida para el complejo **42b·68a** en MCH y CHCl_3 muestra un efecto Cotton negativo con un máximo a 443 nm y positivo a 432 nm con un corte en cero a 437 nm. Este mismo efecto se produce para el complejo **42b·68b**.

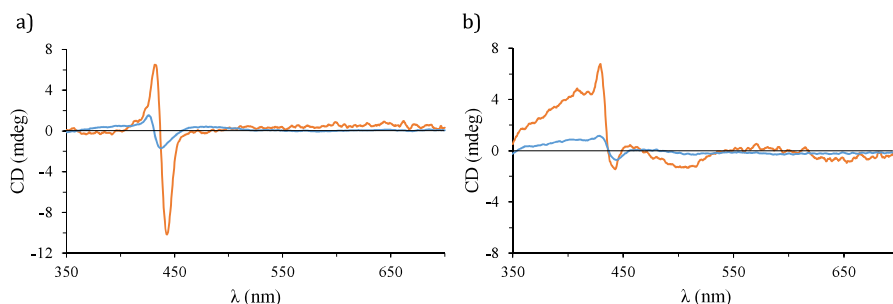


Figura 75. Espectros de CD en diferentes disolventes para **42b·68a** ($4 \cdot 10^{-5}$ M) (a) y **42b·68b** ($4 \cdot 10^{-5}$ M) (b), CHCl_3 (azul) y MCH (naranja)

Los espectros de dicroísmo en MCH para los complejos supramoleculares **42b·69a-b** usando pentapéptido como espaciador, muestran la misma señal dicroica para ambos diastereoisómeros. En la zona de absorción de la porfirina se observa un efecto Cotton negativo con un máximo a 437 nm y positivo a 428 nm siendo el punto corte con el eje de abscisas a 431 nm. Este hecho indica una transferencia de la quiralidad de la unidad **69a-b** sobre **42b**, confirmando la formación del complejo. Sin embargo, cuando se utiliza CHCl_3 como disolvente, únicamente se observa una clara señal dicroica correspondiente a la transferencia de la quiralidad del derivado de fullereno a la porfirina para el caso de **42b·69b**, con un efecto Cotton negativo a 437 y positivo a 428 nm.

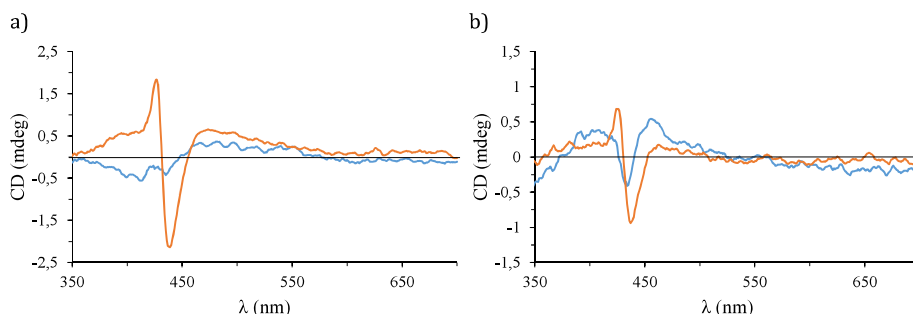


Figura 76. Espectros de CD en diferentes disolventes **42b·69a** ($4 \cdot 10^{-5}$ M) (a) y **42b·69b** ($4 \cdot 10^{-5}$ M) (b), CHCl_3 (azul) y MCH (naranja).

Para confirmar que las señales dicroicas obtenidas son debidas a la formación del complejo supramolecular a través del enlace de hidrógeno formado por el par carboxilato-amidinio, y no a una posible interacción π - π entre las unidades electroactivas, se llevaron a cabo dos experimentos de control. En primer lugar se procedió a la adición de TFA sobre los complejos **42b·68a** y **42b·69a** para romper los enlaces de hidrógeno utilizando como disolvente MCH. En ambos casos, se observa la desaparición de las señales dicroicas en la zona de la porfirina, debido a la ruptura del complejo supramolecular (Figura 77).

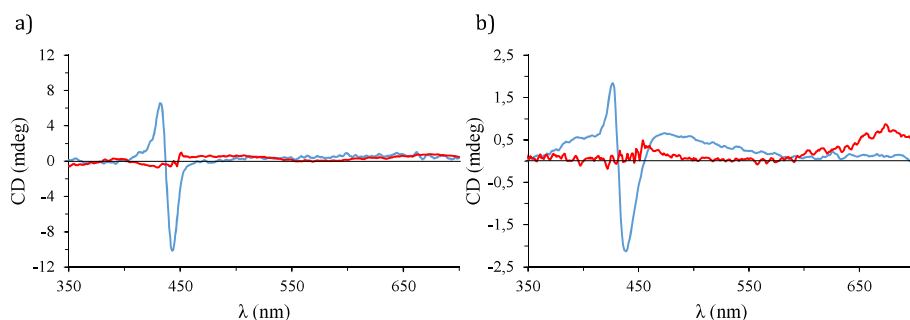


Figura 77. Espectros de CD en diferentes disolventes para **42b·68a** ($4 \cdot 10^{-5}$ M) (a) y **42b·69b** ($4 \cdot 10^{-5}$ M) (b), MCH (azul) y MCH/TFA (95:5) (rojo).

El segundo experimento de control se basa en medir la respuesta dicróica al mezclar la fulleropirrolidina **67a** y la porfirina **42b**, donde no sería posible el enlace de hidrógeno y únicamente tendríamos interacción π - π fullereno-porfirina. La Figura 78a muestra una leve señal en la zona de la porfirina con efecto Cotton positivo a 427 nm correspondiente a la transferencia de la quiralidad a través de la interacción π - π . Sin embargo, esta señal dicróica es muy diferente a las observadas en el caso de los complejos supramoleculares.

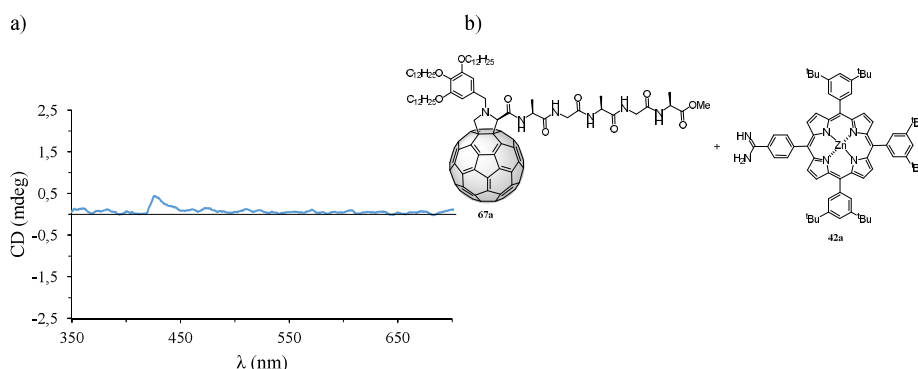


Figura 78. a) Espectros de CD para **67a·42b**. b) Estructura de los compuestos **67a** y **42b**.

Estudios sobre la formación del complejo supramolecular (**42b·68a** y **42b·69b**) también se llevaron a cabo a través de espectroscopía de fluorescencia en los diferentes disolventes. En ambos disolventes, a una disolución de **42b** ($2,5 \cdot 10^{-5}$ M) se adicionan cantidades crecientes de **68a** ($0-3,5 \cdot 10^{-5}$ M) irradiando a una longitud de onda de 440 nm (Figura 79). En ambos casos, se observa la desactivación de las bandas del compuesto **42b** a medida que aumenta la concentración de **68a** en el medio, siendo mayor esta desactivación para el caso de utilizar MCH como disolvente. Este hecho indica una comunicación electrónica entre las unidades electroactivas.

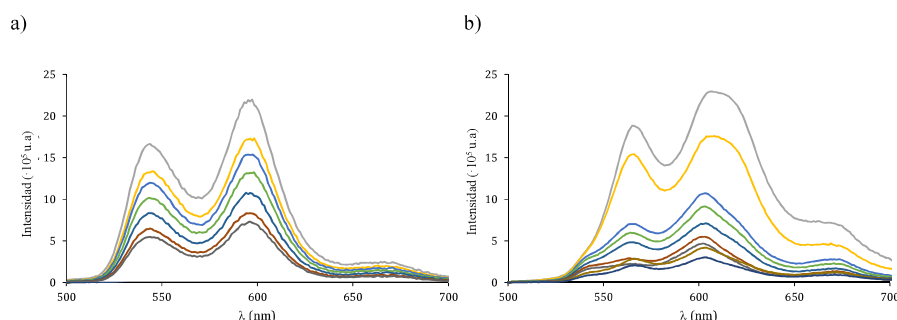


Figura 79. Valoración por fluorescencia ($\lambda_{\text{exc}} = 440$ nm, $\text{o.a} = 0,2$) de ZnP (**42b**) ($2,5 \cdot 10^{-5}$ M) con **68a** (0 – $3,5 \cdot 10^{-5}$ M) en CHCl_3 (a) y MCH (b).

La misma tendencia se observa para la formación del complejo supramolecular **42b**·**69b**. La adición de cantidades crecientes de **69b** (0 – $3,5 \cdot 10^{-5}$ M) sobre una disolución de **42b** ($2,5 \cdot 10^{-5}$ M) provoca la disminución de la banda de fluorescencia de la porfirina en ambos disolventes (CHCl_3 y MCH), siendo mayor en el caso de MCH como disolvente (Figura 80).

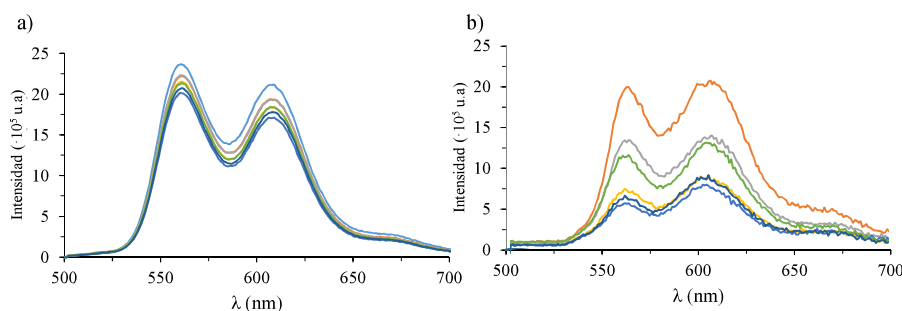


Figura 80. Valoración por fluorescencia ($\lambda_{\text{exc}} = 440$ nm, $\text{o.a} = 0,2$) ZnP (**42b**) ($2,5 \cdot 10^{-5}$ M) con **69b** (0 – $3,5 \cdot 10^{-5}$ M) en CHCl_3 (a) y MCH (b).

Por último, se han realizado estudios preliminares mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). Para ello se prepararon dos disoluciones de **42b**·**69a** ($2 \cdot 10^{-6}$ M) en MCH y CHCl_3 y se depositaron sobre un porta de HOPG. Cuando se utiliza MCH como disolvente se encontraron estructuras fibrilares con una altura de 7 nm (Figura 81a), mientras que en CHCl_3 no se observaron estructuras definidas (Figura 81b).

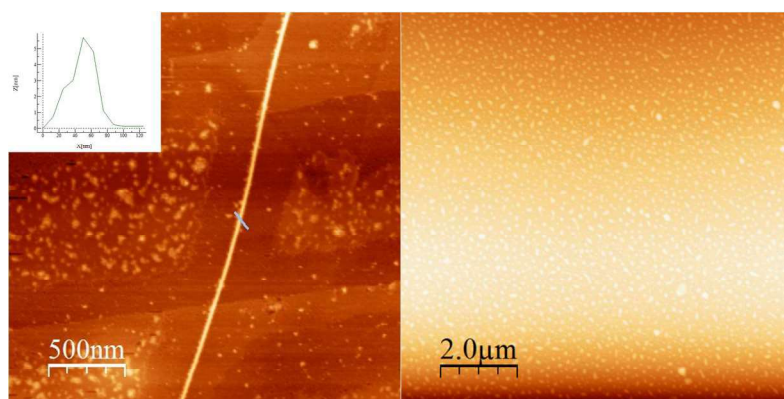


Figura 81. a) Imagen de AFM para el complejo **69a·42b** ($2 \cdot 10^{-6}$ M, MCH) depositado sobre HOPG. b) Imagen de AFM para el complejo **69a·42b** ($2 \cdot 10^{-6}$ M, CHCl_3) depositado sobre HOPG.

Capítulo I. Conclusiones

5.6. Conclusiones

Parte I

De los resultados expuestos en la parte I del capítulo I de la presente memoria se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Se han sintetizado una serie de tríadas (D-s-A) basadas en un cable supramolecular. El cable supramolecular está basado en una unidad de oligofenileno unido covalentemente a la unidad aceptora de electrones (C_{60}) y por otro lado, posee un grupo ácido para unirse a través de enlace de hidrógeno a la unidad dadora que se encuentra funcionalizada con un grupo amidina (P-amidina y exTTF-amidina).
- Se ha estudiado a través de diferentes técnicas, espectroscopía UV-vis y fluorescencia, la formación de los complejos supramoleculares (**26a-d**·**42a-b**, **26a-c**·**53**), obteniéndose un valor de constante de asociación del orden de 10^5 - 10^6 M⁻¹.
- Además, se han llevado a cabo estudios del proceso de transferencia de carga entre ambas unidades electroactivas y se ha determinado el valor para el factor de atenuación (β) del cable molecular, obteniéndose un valor de $0,07 \pm 0,01$ Å⁻¹.

Parte II

Las conclusiones que se pueden extraer de la segunda parte del primer capítulo son:

- Se han sintetizado, por un lado, nanotubos de carbono de pared sencilla funcionalizados con ácido benzoico a través de una reacción de Tour y, por otro lado, la unidad complementaria de amidina sobre la unidad dadora de electrones, porfirina libre, de Zn y de Ni.
- Se ha confirmado a través de diferentes técnicas TGA, XPS, Raman, UV-vis y fluorescencia la formación del complejo supramolecular mediante el enlace amidinio-carboxilato en porfirina-SWCNT.
- También se han obtenido imágenes del complejo a través de microscopía de transmisión electrónica.

Parte III

De los resultados expuestos en esta tercera parte de este primer capítulo de la presente memoria se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Se han sintetizado una serie de tríadas (D-s-A). El aceptor de electrones está basado en un derivado de [60]fullereno unido covalentemente a un espaciador de tipo peptídico de diferentes longitudes. Se han obtenido los compuesto enantioméricamente puros.
- Se estudiaron a través de diferentes técnicas, espectroscopía UV-vis y dicroísmo circular, los complejos supramoleculares (**68a-b·22b**, **69a-d·22b**), donde se ha obtenido una inducción de la quiralidad del fullereno quiral a la porfirina aquiral.
- Estudios de fluorescencia han demostrado una comunicación electrónica entre los dadores y los aceptores en los complejos supramoleculares.
- Estudios de AFM han mostrado estructuras fibrilares para los complejos supramoleculares.

Capítulo I. Parte experimental

5.7. Parte experimental

5.7.1. Técnicas generales utilizadas

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear: los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C se han realizado en equipos Bruker Avance-300, Variant 400 y Bruker Avance 700 a 298 K utilizando disolventes parcialmente deuterados como referencia. Las constantes de acoplamiento (J) se expresan en Herzios (Hz) y se expresan según su multiplicidad de la siguiente forma: s = singlete, d = doblete, t = triplete, m = multiplete, dd = doble doblete, c = cuadruplete, q = quintuplete, br = señal ancha. Los desplazamientos químicos se expresan en δ .

Espectrometría de masas: los espectros de masas han sido realizados en el servicio de espectrometría de masas de la Universidad Complutense de Madrid. Los espectros de masas han sido obtenidos por ionización por electrospray (ESI) en un espectrómetro de masas de trampa de iones Bruker (modelo Esquire-LC) o en un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo MALDI/TOF Bruker (modelo ULTRAFLEX). Las masas de alta resolución por ESI FTMS han sido realizadas en un espectrómetro Bruker APEX Q IV. Los espectros con la técnica MALDI-TOF se registraron utilizando como matriz ditranol.

Espectroscopía UV-Vis: las medidas de UV-vis se han llevado a cabo con un espectrofotómetro UV-3600 Shimadzu ultraviolet–visible–NIR. Con cubetas de 1 cm o de 1 mm.

Espectroscopía de fluorescencia: las medidas de fluorescencia fueron realizadas en un espectrofotómetro Fluoro Max 3 spectrofluorometer Horiba Yobin Yvon.

Espectroscopía de absorción transitoria: Los estudios de espectroscopía de absorción transitoria fueron realizados en la universidad de Erlangen por el grupo del Profesor Dirk Guldi con un láser amplificado de Ti/zafiro, MolCAP2110, Clark-MXR Inc., 775 nm, 1 KHz, un pulso < 150 fs. SE generaron pulsos de excitación de 430 nm. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente, con disolventes desoxigenados y en una cubeta de cuarzo de 1 cm.

Espectroscopía infrarroja (IR): los espectros de IR se han registrado en un espectrofotómetro Bruker Tensor 27. Las señales están expresadas en unidades de número de ondas (cm^{-1}).

Espectroscopía Raman: los espectros de Raman fueron realizados con un equipo NT-MDT en Via Microscope utilizando una fuente de excitación de 785 nm.

Microscopía electrónica de Transmisión TEM: las imágenes de TEM se llevaron a cabo en un microscopio JEOL 2100 que funcionaba a 200 kV. Las muestras se dispersaron en *o*-DCB o agua, se sonicaron durante 5 minutos, la suspensión resultante se dejó caer sobre una malla gruesa de cobre (malla 200), el disolvente se dejó evaporar antes del análisis.

Análisis termogravimétricos (TGA): los análisis se llevaron a cabo en un equipo TA-TGA-Q500 bajo atmósfera de nitrógeno. La muestra (0,5 mg) se depositó sobre un plato de platino y se equilibró a 90 °C con una isoterma de 30 min para eliminar los residuos de disolvente, seguido por una rampa de 10 °C min entre 90 y 1000 °C.

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS): los análisis por XPS se realizaron en un espectrómetro SPECS GmbH (HPOIBOS 150 9MCD). Se utilizó una fuente de rayos X de aluminio no monocromática (1486,6 eV) con una potencia de 200 W y un voltaje de 12 kV. La energía de paso fue de 75 y 25 eV para la adquisición de espectros de reconocimiento y de alta resolución respectivamente. El software SpecsLab versión 2.8 se usó para el control del espectrofotómetro y el manejo de datos. El análisis semi-cuantitativo se realizó a partir de la señal C 1s (284,6 eV). Las muestras se introdujeron como gránulos de 8 mm de diámetro.

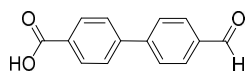
CoMoCAT:SWCNT: fueron comprados a Sigma-aldrich (quiralmente enriquecidos (7,6), pureza del 70%, 0,7-1,3 nm de diámetro) usados sin ningún tipo de purificación.

Microscopía de fuerza atómica (AFM): Las imágenes de AFM se llevaron a cabo en un microscopio SPM Nanoscope IIIa multimodo trabajando en modo *tapping* y con una punta RTESPA (Veeco) y una frecuencia de 235 MHz. Las muestras se prepararon por *spin coating* en un soporte de HOPG.

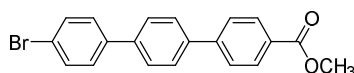
5.7.2. Síntesis

5.7.2.1. Parte I

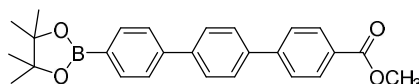
4'-Formil-4-hidroxycarbonil-*p*-bifenilo (18b): fue sintetizado siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía.⁶⁹



4''Bromo-4-metoxycarbonil-*p*-terfenilo (22): fue sintetizado siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía.⁶⁶



4-Metoxycarbonil-4''-(4,4,5,5-tetrametil-1,3-dioxi-2-boronil)-*p*-terfenilo (23)



Una disolución de **22** (396 mg, 1.08 mmol), bis(pinacolato) de boronato (548 mg, 2.16 mmol), Pd(dppf)Cl₂ (5 mg, 0.054 mmol) y AcOK (311 mg, 3.24 mmol) en DMF anhidra se calienta bajo atmósfera inerte a 80 °C durante 24 h. A continuación se elimina el disolvente a presión reducida. El crudo de reacción se purifica mediante cromatografía de columna sobre gel de sílice utilizando como eluyente hexano/diclorometano 3:1. Se obtiene un sólido blanco con un rendimiento del 85% (414 mg, 1 mmol).

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃); δ = 8.14 (d, *J* = 8.4, Hz, 2H), 7.93 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.82 – 7.63 (m, 9H), 3.97 (s, 3H), 1.39 (s, 8H).

¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃); δ = 170.7, 147.3, 144.68, 135.46, 130.39, 130.25, 128.07, 127.92, 127.33, 127.0, 65.34, 53.22, 22.6.

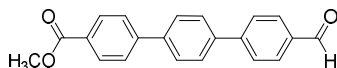
Procedimiento general para la síntesis del espaciador

Una disolución de **21** o **23** (1.08 mmol, 1eq), yodobenzaldehído o **24** (2.16 mmol, 2 eq), Pd(dppf)Cl₂ (0.054 mmol, 0.05eq) y K₃PO₅ (3.24 mmol, 3 eq) en DMF anhidra se calienta bajo atmósfera inerte a 80 °C durante 24 h. A continuación se elimina el disolvente a presión reducida. El crudo de reacción

69. M. S. Markoulides, C. G. Efthymiou, A. J. Tasiopoulos, N. Chronakis, *Synlett*, **2015**, 26, 2659-2662.

se purifica mediante cromatografía de columna sobre gel de sílice utilizando como eluyente hexano/diclorometano 1:1.

4''Formil-4-metoxycarbonil-*p*-terfenilo (18c)



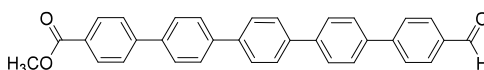
El compuesto **18c** se obtiene como un sólido blanco con un rendimiento del 63% (0.57 g, 0.65 mmol).

^1H RMN (300 MHz, CDCl_3); δ = 10.1 (s, 1H), 8.11-8.04 (m, 2H), 7.96-7.88 (m, 2H); 7.77-7.62 (m, 8H), 3.89 (s, 3H).

^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3); δ = 191.88, 168.89, 146.39, 144.68, 135.46, 130.39, 130.25, 128.07, 127.92, 127.63, 127.01, 52.22 ppm.

EM m/z (ESI) = 317.11[M] $^+$

4''Formil-4-metoxycarbonil-*p*-quinquefenilo (18d)



Se purifica por columna cromatografía de gel de sílice utilizando como eluyente CHCl_3 /hexano/tolueno 2:1:1. El compuesto **18d** se obtiene como un sólido blanco con un rendimiento del 35% (0.1 g, 0.35 mmol).

^1H RMN (700 MHz, $\text{DMSO}-d_6$); δ = 9.62 (s, 1H), 8.11-8.01 (m, 4H), 7.95-7.66 (m, 4H); 7.63-7.51 (m, 4H), 3.89 (s, 3H).

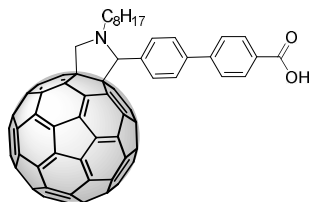
^{13}C RMN (175 MHz, $\text{DMSO}-d_6$); δ = 166.53, 157.89, 144.70, 140.63, 137.02, 130.47, 130.30, 129.36, 128.73, 128.67, 128.20, 127.84, 127.11, 126.96, 125.77, 52.74.

EM m/z (MALDI-TOF) = 468.55 [M] $^+$

Reacción de cicloadición 1,3-dipolar con iluros de azometino

Una disolución de C_{60} (0.32 mmol, 2.3 eq), **18b-c** (0.16 mmol, 1eq) y *N*-octilglicina (0.48 mmol, 1.3 eq) en tolueno (50 mL) se calienta a reflujo durante 16 h. Transcurrido este tiempo, el disolvente se elimina a presión reducida y el crudo de reacción se purifica mediante cromatografía de columna sobre gel de sílice utilizando como eluyente cloroformo.

Fulleropirrolidina 26b



El compuesto **26b** se obtiene como un sólido marrón con un rendimiento del 55% (0.5 g 0.55 mmol).

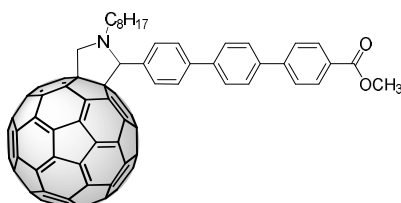
^1H RMN (300MHz, THF- d_8); δ = 8.09 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.00 (s, 2H), 7.82 (dd, J = 12.5, J = 8.5 Hz, 4H), 5.27 (d, J = 9.5 Hz, 2H), 4.24 (d, J = 9.4 Hz, 1H), 3.44-3.18 (m, 2H), 1.55-1.29 (m, 12H), 0.94 (t, J = 6.9 Hz, 3H).

^{13}C RMN (175 MHz, CDCl_3); δ = 171.92, 165.04, 164.61, 155.75, 155.22, 153.43, 153.14, 152.60, 152.08, 145.72, 144.38, 143.85, 143.62, 143.03, 140.93, 140.41, 138.84, 136.14, 135.09, 132.99, 128.58, 125.82, 125.03, 80.76, 75.52, 28.22, 27.89, 26.94, 23.37, 23.20, 23.04, 22.88, 22.72, 22.56, 21.18, 12.06.

EM m/z (MALDI-TOF) = 1071.176 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

ATR FTIR: 3643, 2957, 2923, 2863, 1722, 1693, 1296, 1365, 1281, 1235, 1157, 1116, 1061, 770 cm^{-1} .

Fulleropirrolidina 27a



El compuesto **27a** se obtiene como un sólido blanco con un rendimiento del 55% (0.6 g, 0.55 mmol).

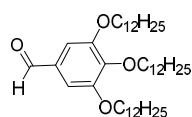
^1H RMN (300 MHz, CDCl_3); δ = 8.15 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.93 (s, 2H), 7.80 – 7.59 (m, 8H), 5.17 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 4.19 (d, J = 9.3 Hz, 1H), 3.98 (s, 3H), 3.32 (dd, J = 19.7 Hz, 8.2, 2H), 2.24 – 1.78 (m, 2H), 1.70 – 1.14 (m, 8H), 1.03 – 0.79 (m, 5H).

^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3); δ = 167.38, 147.72, 147.21, 146.90, 146.72, 146.68, 146.63, 146.58, 146.55, 146.51, 146.35, 146.34, 146.18, 145.96, 145.92, 145.75, 145.73, 145.68, 145.64, 145.56, 145.43, 145.15, 145.02,

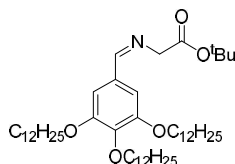
144.83, 144.80, 143.57, 143.42, 143.10, 142.98, 142.96, 142.76, 142.69, 142.57, 142.51, 142.45, 142.40, 142.35, 142.26, 142.09, 141.93, 140.71, 140.61, 140.57, 140.31, 139.91, 139.36, 136.27, 136.12, 130.57, 129.45, 129.37, 128.64, 128.07, 127.95, 127.50, 127.30, 125.71, 67.30, 53.68, 52.55, 32.39, 30.10, 29.79, 28.78, 28.01, 23.16, 21.88, 14.62.

EM m/z (MALDI-TOF) = 1161.161 [M+Na]⁺.

3,4,5-Tri(dodeciloxi)benzaldehído (30):⁷⁰ fue sintetizado siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía



2-[(3,4,5-Tri(dodeciloxi)benziliden)amino]acetato de terc-butilo (32)



Una disolución del aminoácido **31** (186 mg, 1.11 mmol) y trimetilamina (0.15 mL, 1.11 mmol) en CH₂Cl₂ (10 mL) se agita bajo atmosfera de argón durante 1 hora. A continuación, se adiciona el aldehído **30** (730 mg, 1.11 mmol) disuelto en CH₂Cl₂ (4 mL), seguido de Na₂SO₄ (1.5 g, 10.6 mmol). La mezcla resultante se mantiene con agitación durante 10h. La disolución se filtra y se lava con agua (3 x 10 ml). La fase orgánica resultante se seca con Na₂SO₄. Finalmente, el disolvente orgánico se elimina a presión reducida dando lugar al compuesto **32** como un sólido blanco que es utilizado en el siguiente paso sin necesidad de purificarlo. Rendimiento: 93 % (797 mg, 1.03 mmol).

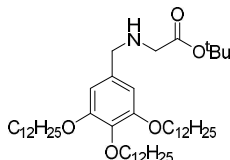
¹H RMN (300 MHz, CDCl₃); δ = 8.13 (s, 1H), 6.98 (s, 2H), 4.29 (s, 2H), 3.96-4.06 (m, 6H), 1.75-1.85 (m, 6H), 1.41- 1.53 (m, 15H), 1.20-1.37 (m, 48H), 0.88 (t, 9H).

¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃): 169.5 165.2, 153.3, 140.9, 130.8, 106.8, 81.4, 73.5, 69.2, 62.5, 32.0, 30.4, 29.7, 29.6, 29.4, 28.1 26.1, 22.7 14.2.

70. V. Percec, M. Peterca, T. Tadjiev, X. Zeng, G. Ungar, P. Leowanawat, E. Aqad, M. R. Imam, B. M. Rosen, U. Akbey, R. Graf, S. Sekharan, D. Sebastiani, H. W. Spiess, P. A. Heiney, S. D. Hudson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 12197–12219.

EM m/z (MALDI-TOF): 772.57 $[M+H]^+$.

2-[(3,4,5-Tri(dodeciloxi)bencil)amino]acetato de terc-butilo (33).



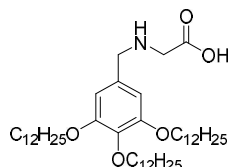
A una disolución de **32** (450 mg, 0.58 mmol) en CH_2Cl_2 anhidro (15 mL) a 0°C , se adiciona ácido acético (40 mL, 0.67 mmol) y cianoborohidruro sódico (46 mg, 0.67 mmol), y la mezcla resultante se agita a 0°C durante 1h. A continuación, se añade Na_2CO_3 (100 mg, 0.95 mmol) y se lava con agua (3 x 10 ml). La fase orgánica resultante se seca con Na_2SO_4 . Finalmente, el disolvente orgánico se elimina a presión reducida. El crudo de reacción se purifica mediante cromatografía de columna sobre gel de sílice utilizando como eluyente $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (50:1) dando lugar al producto como un aceite transparente. Rendimiento: 65% (292 mg, 0.33 mmol).

^1H RMN (300 MHz, CDCl_3); δ = 6.52 (s, 2H), 3.89-4.00 (m, 6H) 3.70 (s, 2H), 3.31 (s, 2H), 1.70-1.83 (m, 6H), 1.41-1.52 (m, 15H), 1.22-1.35 (m, 48H), 0.88 (t, 9H).

^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3); δ = 171.7, 153.2, 137.3, 134.9, 106.8, 81.2 73.4, 69.1, 53.6, 50.9, 32.0, 30.4, 29.7, 29.6, 29.4, 28.1 26.1, 22.7 14.1.

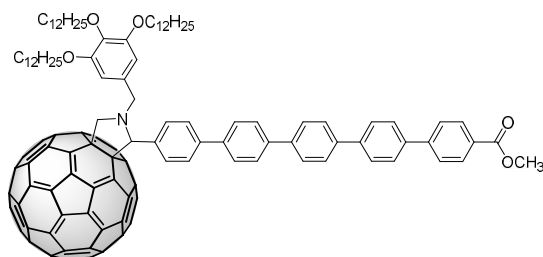
EM m/z (MALDI-TOF): 773.57 $[M]^+$.

Ácido 2-[3,4,5-tri(dodeciloxi)bencil)amino]acético (34)



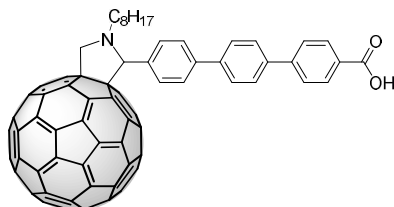
Una disolución de **33** (450 mg, 0.48 mmol) en una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TFA}$ (1:1, 5mL) se mantiene a temperatura ambiente durante 2 h. Transcurrido este tiempo se elimina el disolvente a presión reducida y se purifica el producto con cromatografía de gel de sílice utilizando de eluyente $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (10:1). El producto se obtiene como un sólido blanco con un rendimiento del 89% (332 mg, 0.43 mmol).

^1H RMN (300 MHz, CDCl_3); δ = 8.80 (s, 1H), 6.68 (s, 2H), 3.80-4.89 (m, 7H), 3.21 (s, 2H), 2.81 (s, 2H), 1.58-1.73 (m, 6H), 1.31-1.41 (m, 6H), 1.12-1.28 (m, 48H).



neutraliza con HCl al 35%. El precipitado se filtra y se lava con MeOH y CHCl_3 .

Fulleropirrolidina 26c



El producto **26c** se obtuvo como un sólido marrón con un rendimiento del 95% (40 mg, 0.05 mmol)

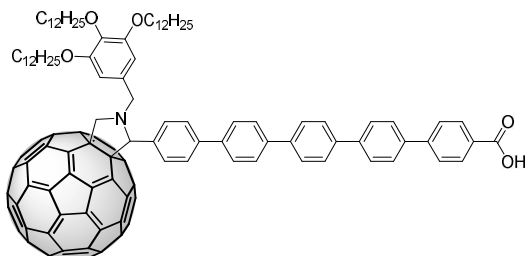
^1H RMN (300MHz, THF-d_8); δ = 10.97 (s, 1H), 8.17 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 8.00 (s, 2H), 8.05-7.94 (m, 8H), 5.58 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 4.41 (d, J = 9.3 Hz, 1H), 3.36 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 2.24 – 1.78 (m, 2H), 1.64 – 1.46 (m, 10H), 0.88 (t, J = 7.1 Hz, 3H).

^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3); δ = 167.38, 147.72, 147.21, 146.90, 146.72, 146.68, 146.63, 146.58, 146.55, 146.51, 146.35, 146.34, 146.18, 145.96, 145.92, 145.75, 145.73, 145.68, 145.64, 145.56, 145.43, 145.15, 145.02, 144.83, 144.80, 143.57, 143.42, 143.10, 142.98, 142.96, 142.76, 142.69, 142.57, 142.51, 142.45, 142.40, 142.35, 142.26, 142.09, 141.93, 140.71, 140.61, 140.57, 140.31, 139.91, 139.36, 136.27, 136.12, 130.57, 129.45, 129.37, 128.64, 128.07, 127.95, 127.50, 127.30, 125.71, 82.33, 77.03, 69.33, 52.98, 31.98, 29.69, 29.36, 27.57, 22.65, 13.53.

EM m/z (MALDI-TOF): 1148.24 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

ATR-FTIR: 3641, 2953, 2922, 2858, 2795, 1698, 1607, 1434, 1392, 1364, 1308, 1279, 1234, 1157, 1116, 1049, 1049, 1006, 859, 825, 777 cm^{-1} .

Fulleropirrolidina 26d

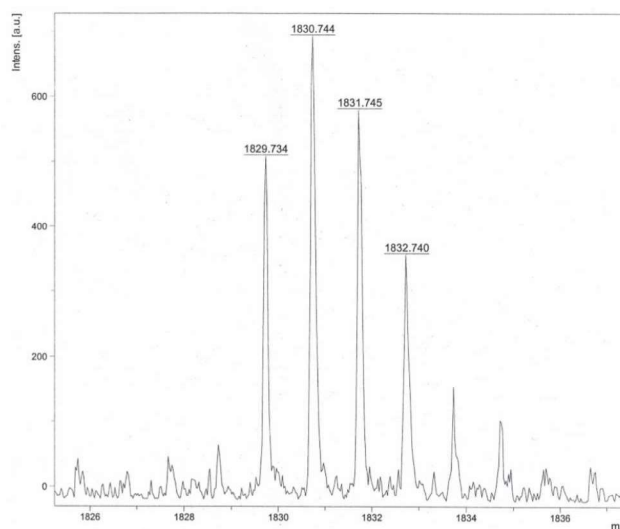


El producto **26d** se obtuvo como un sólido marrón con un rendimiento del 50% (8 mg, 0.004 mmol)

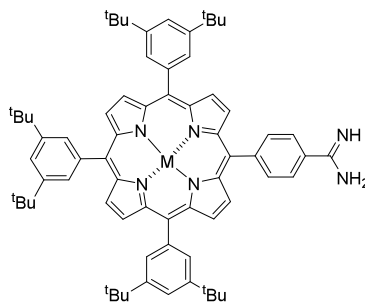
^1H RMN; Los espectros recogidos en diferentes disolventes dieron señales anchas en todos ellos.

ATR-FTIR: 3639, 2959, 2937, 2858, 1701, 1607, 1434, 1392, 1364, 1308, 1279, 1234, 1157, 1120, 1048, 1049, 1004, 859, 825, 777 cm^{-1} .

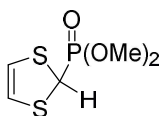
EM m/z (MALDI-TOF) = 1843.7 $[\text{M}]^+$.



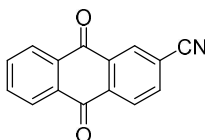
Compuestos 22a-c ($\text{M} = \text{H}, \text{Zn}, \text{Ni}$); fueron sintetizados siguiendo el procedimiento descrito por Ito y *col.*⁶⁵



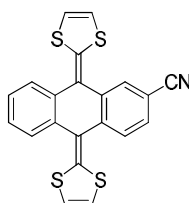
Fosfonato de dimetoxi-2(1,3-ditio): fue sintetizado siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía.⁵⁸



2-Cianoantraquinona (50): fue sintetizado siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía.⁷¹



2-Ciano-9,10-bis(1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (51)



A una disolución de **47** (0.78 mmol, 433 mg) en THF anhidro (20 mL) se le añade, gota a gota, n-BuLi (1.6 M en hexano, 1.7 mL) bajo atmosfera inerte y a -78 °C. La disolución resultante se mantiene en las condiciones anteriores durante 30 minutos. Transcurrido este tiempo se añade una disolución de **51** en THF. La mezcla resultante se deja a temperatura ambiente durante 5 horas. El disolvente se elimina a presión reducida, el residuo se lava con agua (80 mL) y se extrae con CH₂Cl₂ (3 x 80 ml). La fase orgánica se seca sobre sulfato sódico anhidro, se elimina el disolvente a presión reducida. El producto deseado se purifica mediante cromatografía de columna sobre gel de sílice utilizando como eluyente hexano/ CH₂Cl₂ 1:2, obteniéndose un sólido de color naranja con un rendimiento del 80% (250 mg, 0.62 mmol).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.88 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H), 7.75-7.58 (m, 3H), 7.48 (dd, *J* = 8.1 1.6, MHz, 1H), 7.25 (dd, *J* = 5.8 3.2 Hz, 1H), 6.29 (d, *J* = 3.5 Hz, 4H).

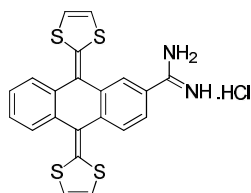
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 139.89, 136.54, 134.89, 129.52, 128.35, 126.50, 126.44, 125.51, 125.01, 124.94, 120.67, 120.65, 117.72, 117.63, 117.24, 117.03.

EM m/z (MALDI-TOF): 404.84 [M]⁺.

ATR-FTIR: 2920, 2852, 2183, 2223, 1545, 1516, 1452, 1370, 754, 648, 623 cm⁻¹.

71. Y. Berger, M. Berger-deguee, A. Castonguay; *Organic Magnetic Resonance* **1981**, *15*, 244-247.

Clorohidrato de 2-amidino-9,10-di(1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (52)

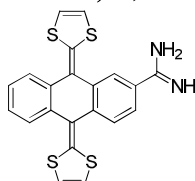


A una suspensión NH_4Cl (5.2 mmol, 273 mg) en tolueno (6 mL) se adiciona una disolución de trimetil aluminio (2 M en hexano, 2.55 mL), y la disolución resultante se deja agitando durante 2 horas. Transcurrido este tiempo se adiciona **51** y la mezcla se deja a 80 °C durante 48 horas. Transcurrido este tiempo se añade metanol, y se elimina el disolvente a presión reducida. El crudo se centrifuga con hexano (10mL) y con éter (10 mL). El sólido se lava con trietilamina en agua 10% y se extrae con CHCl_3 . La fase orgánica se seca con sulfato sódico anhidro, y el disolvente se elimina a presión reducida, obteniéndose el producto como un sólido rojo con un rendimiento del 70% (40 mg, 0.1 mmol).

^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.92 (s, 1H), 7.77-7.74 (m, 1H), 7.59-7.52 (m, 3H), 7.21-7.18 (m, 2H), 6.30-6.27 (m, 4H).

^{13}C RMN (75 MHz, THF) δ = 177.17, 124.22, 123.34, 122.71, 121.89, 121.29, 120.46, 118.96, 116.12, 115.82, 114.08.

2-Amidino-9,10-di(1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (53)



El compuesto **52** (40 mg) se lava con una disolución de KOH 0.1 M en agua (30mL), y se extrae con CHCl_3 (3x30mL). La fase orgánica se seca con sulfato sódico anhidro, el disolvente se elimina a presión reducida, obteniéndose el producto como un sólido naranja con un rendimiento del 99% (40mg, 0.1 mmol).

^1H RMN (300 MHz, THF) δ = 8.99 (s, 2H), 7.97-7.74 (m, 4H), 7.45 (dd, J = 5.7, 3.3 Hz, 2H), 6.70 (d, J = 7.0 Hz, 4H).

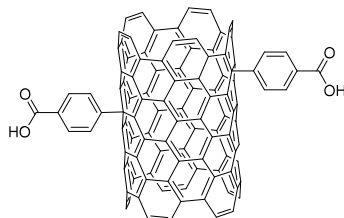
^{13}C RMN (75 MHz, THF) δ = 177.03, 139.71, 136.45, 135.24, 123.86, 122.86, 122.94, 122.27, 121.33, 120.71, 115.58.

EM m/z (MALDI-TOF): 422.61 [M]⁺.

ATR-FTIR: 3451, 2928, 2855, 2183, 1744, 1545, 1516, 1454, 1368, 752, 648, 630 cm⁻¹.

5.7.2.2. Parte II

SWCNT funcionalizado con grupos ácido benzoico (61)



Una dispersión de SWCNTs (100 mg) en agua desionizada previamente desoxigenada (40 mL) se hace reaccionar con ácido 4-aminobenzoico (1 eq, 0.42 mmol) y nitrito de isoamilo (2 eq, 0.84 mmol) durante 24 h a 70 °C bajo argón. Transcurrido este tiempo la mezcla de reacción se filtra sobre una membrana omnipore de tamaño de poro 0.1 μm , lavándose posteriormente con agua desionizada, NMP, CH_2Cl_2 , y MeOH.

IR (KBr): $\nu = 2900, 1599 \text{ cm}^{-1}$

TGA: pérdida de peso y desorción de la temperatura (grupos de anclaje orgánicos): 17%, 450 °C.

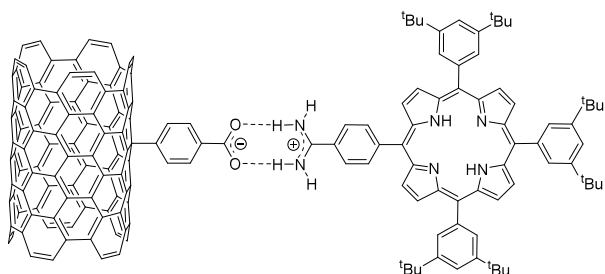
Raman: ID / IG = 0.4.

XPS: % atómico: C (284.6 eV) = 87.96, O (532 eV) = 12.04.

Síntesis de las díadas supramoleculares

En una disolución de porfirina (**42a-c**) (10 mg) en *o*-DCB (2 ml) se suspendieron los SWCNTs funcionalizados con ácido benzoico. La mezcla se sonicó durante 30 min. Transcurrido este tiempo la mezcla se filtra utilizando una membrana omnipore y se lava con *o*-DCB hasta que el disolvente resultante del filtrado sea incoloro.

Complejo 61·42a



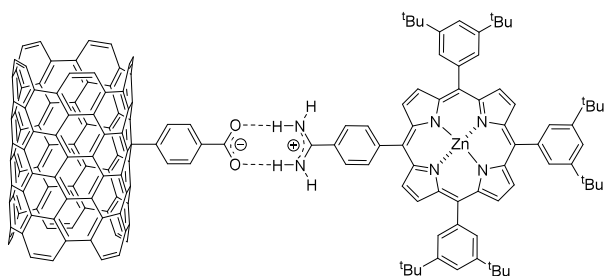
IR (KBr): $\nu = 2900, 1599 \text{ cm}^{-1}$

TGA: pérdida de peso y desorción de la temperatura (grupos de anclaje orgánicos): 25.20%, 500 °C.

Raman: ID / IG = 0.43.

XPS: % atómico: C (284.6 eV) = 88.93, O (532.4 eV) = 8.67, N (400.0 eV) = 2.40.

Complejo 61·42b



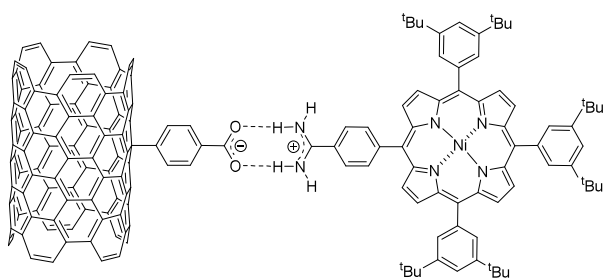
IR (KBr): $\nu = 2900, 1599 \text{ cm}^{-1}$

TGA: pérdida de peso y desorción de la temperatura (grupos de anclaje orgánicos): 25.23%, 500 °C.

Raman: ID / IG = 0.42.

XPS: % atómico: C (284.6 eV) = 89.12, O (532.4 eV) = 8.95, N (398.8 eV) = 2.11, Zn (1022.2 eV) = 0.30.

Complejo 61·42c



IR (KBr): $\nu = 2900, 1599 \text{ cm}^{-1}$

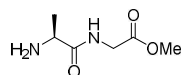
TGA: pérdida de peso y desorción de la temperatura (grupos de anclaje orgánicos): 24.23%, 500 °C.

Raman: ID / IG = 0.39.

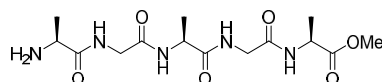
XPS: % atómico: C (284.6 eV) = 88.65, O (532.4 eV) = 8.38, N (398.8 eV) = 2.29, Ni (855.5 eV) = 0.21

5.7.2.3. Parte III

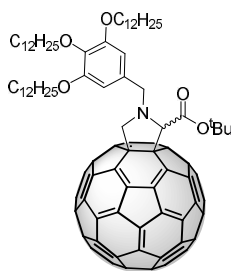
L-Alanil-glicina-OMe (60): fue sintetizado siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía.⁷²



L-Alanil-glicil-L-alanil-glicil-L-alanina-OMe (61): fue sintetizado siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía.⁷³



N-[3,4,5-Tri(dodeciloxy)benzil]-2-terc-butoxicarbonilpirrolidino[3,4:1,2][60]fullereno (63)



Una mezcla de **34** (100 mg, 0.13 mmol), paraformaldehído (4 mg, 0.13 mmol) y C₆₀ (108 mg, 0.15 mmol) en tolueno/o-DCB (1:1, 100 mL) se calienta a 120°C durante 10 h. La reacción se deja enfriar y el disolvente se elimina a presión reducida. El producto se purifica mediante cromatografía de columna sobre gel de sílice utilizando como eluyentes primero CS₂ para recuperar el C₆₀ sin reaccionar y posteriormente tolueno para obtener el producto como un sólido marrón. Rendimiento 45% (88 mg).

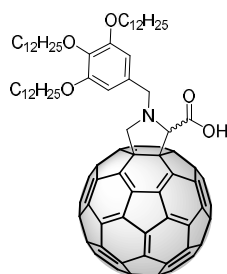
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.92 (s, 2H), 5.01 (s, 1H), 4.97 (d, *J* = 9.4 Hz, 1H), 4.57 (d, *J* = 13.4 Hz, 1H), 4.32 (d, *J* = 9.4 Hz, 1H), 3.99-4.16 (m, 7H), 1.76-1.89 (m, 6H), 1.44-1.56 (m, 15H), 1.21-1.36 (m, 48H), 0.88 (t, *J* = 6.6 Hz, 9H).

72. F. G. Brunetti, C. R. Nieto, J. López-Andarias, C. Atienza, J. L. López, D. M. Guldi, N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 2180-2184.
73. J. López-Andarias, J. L. López, C. Atienza, F. G. Brunetti, C. R. Nieto, D. M. Guldi, N. Martín, *Nat. Commun.*, **2014**, 5, 3763.

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 169.1, 155.0, 154.2, 153.4, 151.5, 147.5, 147.3, 146.6, 146.44, 146.42, 146.3, 146.12, 146.10, 145.0, 145.7, 145.44, 142.77, 142.31, 142.28, 142.20, 142.17, 142.12, 142.05, 142.0, 141.94, 141.86, 141.85, 140.3, 140.2, 139.9, 139.4, 137.68, 137.65, 136.5, 136.0, 135.5, 132.4, 107.2, 83.0, 76.3, 73.5, 73.0, 69.6, 69.3, 64.5, 55.6, 32.0, 30.5, 29.8, 29.7, 29.4, 28.4, 26.2, 22.7, 14.2.

EM m/z (MALDI-TOF) = 1506.68 $[\text{M}]^+$

***N*-[3,4,5-Tri(dodeciloxi)bencil]-2-carboxipirrolidino[3,4:1,2][60]fullereno (64).**



Una mezcla de **63** (40 mg, 0.027 mmol) disuelto en CH_2Cl_2 :TFA (1:1, 2 mL) se agita durante 2h. A continuación, el disolvente se elimina a presión reducida y el producto deseado se purifica mediante cromatografía de columna sobre gel de sílice utilizando como eluyente una mezcla de CH_2Cl_2 :MeOH (50:1). El producto se obtiene como un sólido marrón. Rendimiento: 95% (37 mg).

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 6.88 (s, 2H), 5.17 (s, 1H), 4.96 (d, J = 9.8 Hz, 1H), 4.59 (d, J = 13.3 Hz, 1H), 4.36 (d, J = 9.8 Hz, 1H), 3.96-4.15 (m, 7H), 1.74-1.92 (m, 6H), 1.44-1.57 (m, 6H), 1.22-1.39 (m, 48H), 0.88 (t, J = 6.3 Hz, 9H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 169.0, 154.8, 153.8, 153.4, 151.0, 147.5, 147.3, 146.4, 146.1, 145.7, 145.6, 145.5, 145.4, 145.3, 145.2, 144.6, 144.5, 144.31, 143.1, 143.0, 142.7, 142.6, 142.12, 142.05, 141.94, 141.86, 141.85, 141.7, 140.3, 139.9, 137.5, 137.68, 136.0, 135.5, 132.4, 107.2, 83.0, 76.3, 73.5, 73.0, 69.6, 69.3, 64.5, 55.6, 32.0, 30.5, 29.8, 29.7, 29.4, 28.4, 26.2, 22.8, 14.3.

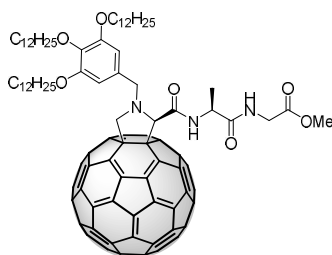
EM m/z (MALDI-TOF) = 1450.61 $[\text{M}]^+$.

Condiciones generales de amidación

Una disolución del ácido carboxílico **78** (100 mg, 0.069 mmol) en DMF: CH_2Cl_2 (1:1, 10 mL) anhidro se activa mediante la adición de HBTU (39 mg, 0.102 mmol) y DIPEA (46 μL , 0.345 mmol) en atmósfera de argón, para activar el

grupo ácido. Tras 5 minutos se añade una disolución del dipéptido o pentapéptido (0.083 mmol) en DMF anhidro (2 mL). La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 2h. A continuación, se añade CH₂Cl₂ (30 mL) y se lava con una disolución acuosa de Na₂CO₃ (3 x 30 mL). La fase orgánica resultante se seca con Na₂SO₄, se filtra y el disolvente se elimina a presión reducida. La purificación de los diastereoisómeros se realiza mediante cromatografía de columna sobre gel de sílice utilizando como eluyente CH₂Cl₂:MeOH (100:1). Los diastereoisómeros se obtienen en una proporción 1:1 como sólidos marrones.

***N*-[3,4,5-Tri(dodeciloxi)bencil]-2-(*R*)-(metoxi-*L*-alanil-glicil)carbonil pirrolidino[3,4:1,2][60]fullereno (**66a**) (*R,S*)**



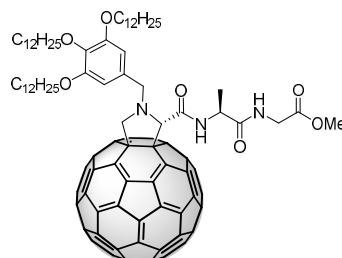
El producto **66a** se obtiene como un sólido marrón con un rendimiento del 46% (25 mg).

¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃): δ = 7.89 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 6.85 (s, 2H), 6.49 (t, *J* = 5.0 Hz, 1H), 4.89 (s, 1H), 4.88 (d, *J* = 9.8 Hz, 1H), 4.69-4.74 (m, 1H), 4.59 (d, *J* = 12.9 Hz, 1H), 4.22 (d, *J* = 9.8 Hz, 1H), 4.13 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H), 4.05 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 3.98 (dd, *J* = 18.2, 5.0 Hz, 1H), 3.80 (d, *J* = 12.9 Hz, 1H), 3.75 (dd, *J* = 18.2, 5.0 Hz, 1H), 3.70 (s, 3H), 1.86-1.91 (m, 4H), 1.79-1.84 (m, 2H), 1.57 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H), 1.51-1.56 (m, 6H), 1.37-1.42 (m, 6H), 1.23-1.36 (m, 42H), 0.88-0.91 (m, 9H).

¹³C-NMR (175 MHz, CDCl₃): δ = 171.8, 169.9, 168.4, 153.4, 153.3, 152.9, 147.43, 147.35, 146.7, 146.44, 146.42, 146.3, 146.32, 146.2, 146.12, 146.10, 145.9, 145.7, 145.6, 145.5, 145.44, 144.7, 144.6, 144.4, 143.2, 143.1, 142.77, 142.68, 142.65, 142.3, 142.17, 142.12, 142.07, 142.02, 141.99, 141.86, 141.71, 141.5, 140.3, 140.2, 139.5, 137.9, 136.8, 136.1, 135.7, 135.5, 131.4, 107.2, 79.7, 73.5, 73.2, 69.3, 68.6, 66.5, 59.6, 56.4, 48.4, 42.3, 32.0, 30.5, 29.8, 29.7, 29.4, 26.3, 26.2, 22.7, 18.8, 14.2.

EM *m/z* (MALDI-TOF) = 1590.68 [*M*]⁺

***N*-[3,4,5-Tri(dodeciloxi)bencil]-2-(*S*)-(metoxi-*L*-alanil-glicil)carbonilpirrolidino[3,4:1,2][60]fullereno (66b) (*S,S*)**



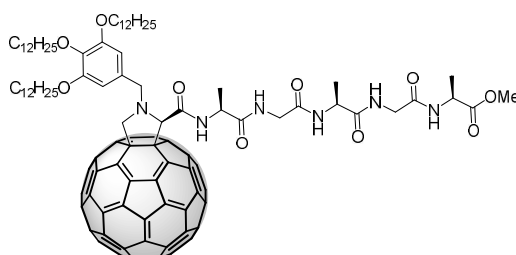
El producto **66b** se obtiene como un sólido marrón con un rendimiento del 46% (25 mg).

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CDCl_3): δ = 8.30 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 6.95 (s, 2H), 6.41-6.46 (m, 1H), 4.84 (d, J = 9.7 Hz, 1H), 4.83 (s, 1H), 4.72-4.75 (m, 1H), 4.58 (d, J = 12.3 Hz, 1H), 4.20 (d, J = 9.7 Hz, 1H), 4.11-4.18 (m, 6H), 4.03-4.06 (m, 2H), 3.79 (s, 3H), 3.70 (d, J = 12.3 Hz, 1H), 1.86-1.91 (m, 4H), 1.79-1.84 (m, 2H), 1.51-1.56 (m, 6H), 1.37-1.43 (m, 6H), 1.24-1.42 (m, 45H), 0.88-0.92 (m, 9H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (175 MHz, CDCl_3): δ = 171.8, 169.9, 168.4, 153.4, 153.3, 152.9, 147.43, 147.35, 146.7, 146.44, 146.42, 146.3, 146.32, 146.2, 146.12, 146.10, 145.9, 145.7, 145.6, 145.5, 145.44, 144.7, 144.6, 144.4, 143.2, 143.1, 142.77, 142.68, 142.65, 142.3, 142.17, 142.12, 142.07, 142.02, 141.99, 141.86, 141.71, 141.5, 140.3, 140.2, 139.5, 137.9, 136.8, 136.1, 135.7, 135.5, 131.4, 107.2, 79.7, 73.5, 73.2, 69.3, 68.6, 66.5, 59.6, 56.4, 48.4, 42.3, 32.0, 30.5, 29.8, 29.7, 29.4, 26.3, 26.2, 22.7, 18.8, 14.2.

EM m/z (MALDI-TOF) = 1590.68 $[\text{M}]^+$

***N*-[3,4,5-Tri(dodeciloxi)bencil]-2-(*R*)-(metoxi-*L*-alanil-glicil-*L*-alanil-glicil-*L*-alanil)carbonilpirrolidino[3,4:1,2][60]fullereno (67a) (*R,S,S,S*)**



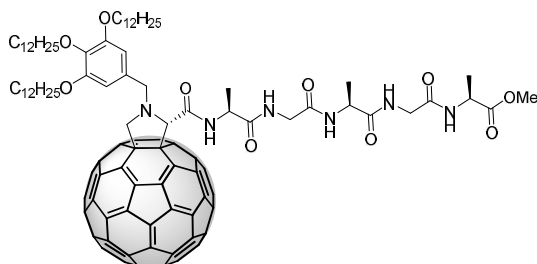
El producto **67a** se obtiene como un sólido marrón con un rendimiento del 30% (18 mg).

^1H -NMR (700 MHz, CDCl_3): δ = 8.09 (br, 1H) 7.28-7.50 (m, 4H), 6.87 (s, 2H), 4.93-5.04 (m, 2H), 4.72-4.81 (m, 1H), 4.61-4.68 (m, 1H), 4.50-4.59 (m, 2H), 4.27 (d, J = 9.5 Hz, 1H), 3.95-4.14 (m, 8H), 3.85-3.91 (m, 1H), 3.75-3.84 (m, 2H), 3.72 (s, 3H), 1.84-1.90 (m, 4H), 1.78-1.83 (m, 2H), 1.48-1.57 (m, 6H), 1.41-1.46 (m, 3H), 1.18-1.40 (m, 54H), 0.88-0.92 (m, 9H).

^{13}C -NMR (175 MHz, CDCl_3): δ = 173.6 172.4, 172.3, 170.0, 168.3, 168.1, 154.8, 153.6, 153.5, 153.3, 150.9, 147.5, 147.3, 146.7, 146.44, 146.42, 146.35, 146.32, 146.2, 146.12, 146.10, 145.5, 145.4, 145.3, 145.25, 145.21, 144.7, 144.6, 144.4, 143.3, 143.24, 143.18, 142.8, 142.68, 142.65, 142.3, 142.17, 142.12, 142.07, 142.02, 141.99, 141.86, 141.71, 141.6, 140.3, 140.2, 139.1, 137.9, 136.8, 136.1, 135.7, 135.5, 131.4, 107.2, 79.1, 73.6, 73.0, 69.4, 68.6, 66.5, 58.5, 52.5, 49.2, 48.0, 43.7, 33.1, 32.0, 30.4, 29.8, 29.7, 29.4, 26.3, 26.2, 22.7, 18.8, 14.2.

EM m/z (MALDI-TOF) = 1813.78 $[\text{M}]^+$

***N*-[3,4,5-Tri(dodeciloxy)benzil]-2-(*S*)-(metoxi-*L*-alanil-glicil-*L*-alanil-glicil-*L*-alanil)carbonilpirrolidino[3,4:1,2][60]fullereno (67a) (*S,S,S,S*)**



El producto **67b** se obtiene como un sólido marrón con un rendimiento del 30% (18 mg).

^1H -NMR (700 MHz, CDCl_3): δ = 8.33 (br, 1H), 7.39-7.80 (m, 4H), 6.91 (s, 2H), 4.82-5.00 (m, 2H), 4.70-4.79 (m, 1H), 4.55-4.68 (m, 2H), 4.20-4.28 (m, 1H), 3.90-4.18 (m, 12H), 3.69 (s, 3H), 1.84-1.89 (m, 4H), 1.78-1.83 (m, 2H), 1.48-1.56 (m, 6H), 1.41-1.45 (m, 3H), 1.15-1.40 (m, 54H), 0.88-0.92 (m, 9H).

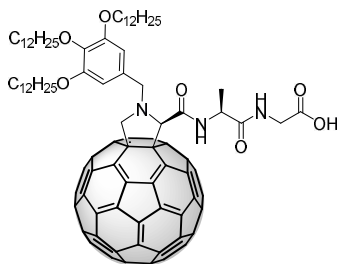
^{13}C -NMR (175 MHz, CDCl_3): δ 173.7 172.6, 172.4, 168.8, 168.4, 155.1, 154.8, 153.6, 153.5, 153.3, 150.9, 147.5, 147.3, 146.7, 146.44, 146.42, 146.35, 146.32, 146.2, 146.12, 146.10, 145.5, 145.4, 145.3, 145.25, 145.21, 144.7, 144.6, 144.4, 143.3, 143.24, 143.18, 142.8, 142.68, 142.65, 142.3, 142.17, 142.12, 142.07, 142.02, 141.99, 141.86, 141.71, 141.6, 140.3, 140.2, 139.1, 137.9, 136.8, 136.1, 135.7, 135.5, 131.4, 107.2, 79.1, 73.6, 73.0, 69.4, 68.6, 66.5, 58.5, 52.5, 49.2, 48.0, 43.7, 33.1, 32.0, 30.4, 29.8, 29.7, 29.4, 26.3, 26.2, 22.7, 18.8, 14.2.

EM m/z (MALDI-TOF) = 1813.78 [M]⁺

Condiciones generales para la reacción de hidrólisis de los ésteres metílicos

Una disolución de **66a-b** o **67a-b** (0.016 mmol) en una mezcla de dioxano:TFA:HCl conc (1:2:2, 5 mL) se calienta a reflujo durante 3h. A continuación, se añade CH₂Cl₂ (15 mL) y se lava con una disolución acuosa de Na₂CO₃. La fase orgánica resultante se seca con Na₂SO₄, se filtra y el disolvente se elimina a presión reducida. La purificación de los productos finales se realiza mediante cromatografía preparativa en capa fina de sílice utilizando como eluyente CH₂Cl₂:MeOH (100:1) para **68a-b** y CH₂Cl₂:MeOH (30:1) para **69a-b**.

N-[3,4,5-Tri(dodeciloxy)bencil]-2-(R)-(hidroxi-L-alanil-glicil)carbonil pirrolidino[3,4:1,2][60]fullereno (68a**) (*R,S*)**



El producto **68a** se obtiene como un sólido marrón con un rendimiento del 91% (23 mg).

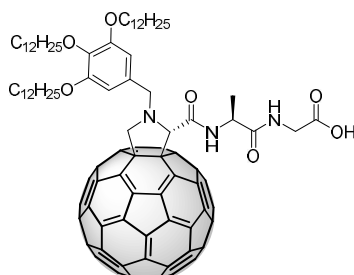
¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃): δ = 8.09 (d, *J* = 6.7 Hz, 1H), 6.97 (s, 1H), 6.84 (s, 2H), 4.88 (s, 2H), 4.76-4.83 (m, 1H), 4.50 (br, 1H), 4.22 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H), 4.11 (t, *J* = 6.4 Hz, 4H), 4.04 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 3.98 (d, *J* = 17.0 Hz, 1H), 3.70-3.83 (m, 2H), 1.84-1.89 (m, 4H), 1.78-1.83 (m, 2H), 1.51-1.55 (m, 6H), 1.47 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H), 1.35-1.41 (m, 6H), 1.23-1.35 (m, 42H), 0.88-0.92 (m, 9H).

¹³C-NMR (175 MHz, CDCl₃): δ = 172.0, 171.4, 169.4, 154.8, 153.5, 152.9, 151.3, 147.43, 147.35, 146.7, 146.44, 146.42, 146.3, 146.32, 146.2, 146.12, 146.10, 145.9, 145.7, 145.6, 145.5, 145.44, 144.7, 144.6, 144.4, 143.2, 143.1, 142.77, 142.68, 142.65, 142.3, 142.17, 142.12, 142.07, 142.02, 141.99, 141.86, 141.71, 141.5, 140.3, 140.2, 139.5, 137.9, 136.8, 136.1, 135.7, 135.5, 131.4, 107.2, 79.7, 73.5, 73.1, 69.3, 68.6, 66.5, 59.6, 56.4, 48.4, 42.3, 32.0, 30.5, 29.8, 29.7, 29.4, 26.3, 26.2, 22.7, 18.8, 14.2.

EM m/z (ESI-FT) = 1576.67 [M]⁻

ATR-FTIR (CHCl_3): 3299, 2924, 2853, 1731, 1658, 1508, 1438, 1229, 1163, 1114, 756, 726 cm^{-1} .

***N*-[3,4,5-Tri(dodeciloxi)encil]-2-(*S*)-(hidroxi-*L*-alanil-glicil)carbonil pirrolidino[3,4:1,2][60]fullereno (*S,S*) (68b)**



El producto **68b** se obtiene como un sólido marrón con un rendimiento del 91% (23 mg).

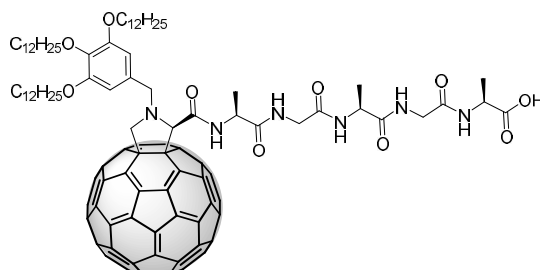
^1H -NMR (700 MHz, CDCl_3): δ = 8.35 (br, 1H) 7.0-7.08 (m, 1H), 6.91 (s, 2H), 4.73-4.90 (m, 3H), 4.52 (d, J = 10.4 Hz, 1H), 3.92-4.23 (m, 9H), 3.60-3.69 (m, 1H), 1.85-1.91 (m, 4H), 1.78-1.84 (m, 2H), 1.47-1.58 (m, 6H), 1.23-1.41 (m, 51H), 0.85-0.93 (m, 9H).

^{13}C -NMR (175 MHz, CDCl_3): δ = 172.8, 172.3, 168.7, 155.1, 153.4, 152.8, 151.3, 147.43, 147.35, 146.7, 146.44, 146.42, 146.3, 146.32, 146.2, 146.12, 146.10, 145.9, 145.7, 145.6, 145.5, 145.44, 144.7, 144.6, 144.4, 143.2, 143.1, 142.77, 142.68, 142.65, 142.3, 142.17, 142.12, 142.07, 142.02, 141.99, 141.86, 141.71, 141.5, 140.3, 140.2, 139.5, 137.9, 136.8, 136.1, 135.7, 135.5, 131.4, 107.2, 79.7, 73.5, 73.1, 69.3, 68.6, 66.5, 59.6, 56.4, 48.4, 42.3, 32.0, 30.5, 29.8, 29.7, 29.4, 26.3, 26.2, 22.7, 18.8, 14.2.

EM m/z (ESI-FT) = 1576.67 $[\text{M}]^-$

ATR-FTIR (CHCl_3): 3351, 2920, 2850, 1728, 1656, 1508, 1435, 1222, 1161, 1109, 753, 722 cm^{-1} .

***N*-[3,4,5-Tri(dodeciloxi)bencil]-2-(*R*)-(hidroxi-*L*-alanil-glicil-*L*-alanil-glicil-*L*-alanil)carbonilpirrolidino[3,4:1,2][60]fullereno (69a) (*R,S,S,S*)**



El producto **69a** se obtiene como un sólido marrón con un rendimiento del 73% (13 mg).

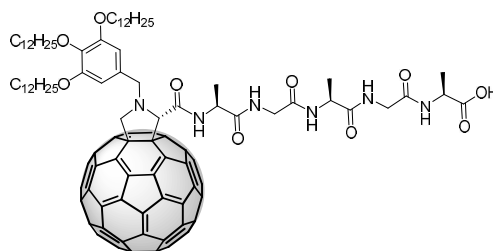
$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, $\text{DMF-d}_7/\text{CS}_2$): δ = 9.30 (d, J = 6.1 Hz, 1H) 8.51-8.55 (m, 1H), 8.39-8.42 (m, 1H), 8.33 (d, J = 6.6 Hz, 1H), 8.02 (d, J = 6.9 Hz, 1H), 7.26 (s, 2H), 5.35 (s, 1H), 5.31 (d, J = 9.1 Hz, 1H), 4.75-4.78 (m, 1H), 4.72 (d, J = 13.2 Hz, 1H), 4.60 (d, J = 9.3 Hz, 1H), 4.29-4.34 (m, 5H), 4.464.52 (m, 2H), 4.15-4.19 (m, 2H), 4.09-4.14 (m, 1H), 4.00-4.06 (m, 2H), 3.90-3.96 (m, 1H), 2.01-2.06 (m, 4H), 1.93-1.98 (m, 2H), 1.71-1.78 (m, 6H), 1.43-1.64 (m, 57H), 1.08-1.16 (m, 9H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (175 MHz, $\text{DMF-d}_7/\text{CS}_2$): δ = 174.1, 172.7, 169.4, 155.1, 153.4, 152.8, 151.3, 147.43, 147.35, 146.7, 146.44, 146.42, 146.3, 146.32, 146.2, 146.12, 146.10, 145.9, 145.7, 145.6, 145.5, 145.44, 144.7, 144.6, 144.4, 143.2, 143.1, 142.77, 142.68, 142.65, 142.3, 142.17, 142.12, 142.07, 142.02, 141.99, 141.86, 141.71, 141.5, 140.3, 140.2, 139.5, 137.9, 136.8, 136.1, 135.7, 135.5, 131.4, 107.2, 79.7, 77.4, 73.5, 73.1, 69.3, 69.0, 68.6, 66.5, 59.6, 56.4, 48.4, 42.3, 32.0, 30.5, 29.8, 29.7, 29.4, 26.3, 26.2, 22.7, 18.8, 14.2.

EM m/z (ESI-FT) = 1775.77 $[\text{M}]^-$

ATR-FTIR (CHCl_3): 3319, 2956, 2922, 2853, 1740, 1662, 1593, 1505, 1463, 1378, 1261, 1170, 1114, 1018, 802, 759, 721 cm^{-1} .

***N*-[3,4,5-Tri(dodeciloxi)bencil]-2-(*S*)-(hidroxi-*L*-alanil-glicil-*L*-alanil-glicil-*L*-alanil)carbonilpirrolidino[3,4:1,2][60]fullereno (69b) (*S,S,S,S*)**



El producto **69b** se obtiene como un sólido marrón con un rendimiento del 40% (7 mg).

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, $\text{DMF-d}_7/\text{CS}_2$): δ = 8.88 (br, 1H) 8.48-8.76 (m, 3H), 7.80 (br s, 1H), 7.23 (s, 2H), 5.06-5.12 (m, 2H), 4.90-4.96 (m, 1H), 4.76 (d, J = 12.2 Hz, 1H), 4.48-4.56 (m, 2H), 4.28-4.37 (m, 4H), 4.20-4.27 (m, 2H), 4.12-4.18 (m, 2H), 4.03-4.07 (m, 1H), 4.00 (d, J = 12.2 Hz, 1H), 3.90-3.95 (m, 1H), 3.82-3.87 (m, 1H), 2.00-2.06 (m, 4H), 1.93-1.98 (m, 2H), 1.72-1.79 (m, 6H), 1.48-1.64 (m, 51H), 1.46 (d, J = 6.9 Hz, 3H), 1.43 (d, J = 6.7 Hz, 3H), 1.10-1.16 (m, 9H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (175 MHz, $\text{DMF-d}_7/\text{CS}_2$): δ 174.1, 172.7, 169.4, 155.1, 153.4, 152.8, 151.3, 147.43, 147.35, 146.7, 146.44, 146.42, 146.3, 146.32, 146.2, 146.12, 146.10, 145.9, 145.7, 145.6, 145.5, 145.44, 144.7, 144.6, 144.4, 143.2, 143.1, 142.77, 142.68, 142.65, 142.3, 142.17, 142.12, 142.07, 142.02, 141.99, 141.86, 141.71, 141.5, 140.3, 140.2, 139.5, 137.9, 136.8, 136.1, 135.7, 135.5, 131.4, 107.2, 79.7, 77.4, 73.5, 73.1, 69.3, 69.0, 68.6, 66.5, 59.6, 56.4, 48.4, 42.3, 32.0, 30.5, 29.8, 29.7, 29.4, 26.3, 26.2, 22.7, 18.8, 14.2.

EM m/z (MALDI-TOF) = 1775.77 $[\text{M}]^+$

ATR-FTIR (CHCl_3): 3312, 2955, 2921, 2852, 1739, 1660, 1590, 1504, 1462, 1377, 1260, 1169, 1113, 1019, 802, 761, 721 cm^{-1} .

Capítulo II.

*Arquitecturas helicoidales basadas en sistemas
discóticos con simetría C_3*

Capítulo II. Antecedentes

6.1. Antecedentes

6.1.1. Introducción

La vida en la tierra no podría existir sin la auto-organización de las moléculas. Un ejemplo claro es la bicapa de la membrana celular, imprescindible para la vida tal y como la conocemos. Pero este no es el único ejemplo de estructuras supramoleculares que se pueden encontrar en la naturaleza. Gracias al autoensamblaje de moléculas orgánicas, existen numerosos ejemplos tales como los ribosomas, las multisubunidades de enzimas y la doble hélice del ADN.

Un caso particular de estructura supramolecular es la triple hélice. Esta se puede encontrar en la naturaleza formada a partir de proteínas, en concreto el colágeno (Figura 82), que pueden encontrarse en los vasos sanguíneos, ligamentos, etc. El primer modelo de la triple hélice del colágeno fue descrito por Ramachandran y Karthe en 1954.⁷⁴

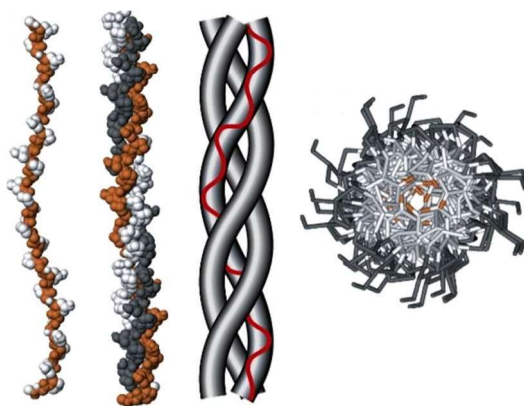


Figura 82. Estructura de triple hélice del colágeno.

Las interacciones que rigen este tipo de estructuras supramoleculares son principalmente enlaces de hidrógeno, interacciones electrostáticas, π - π y fuerzas de van der Waals.

74. a) G.N. Ramachandra, G. Kartha, *Nature*, **1954**, 174, 269-270. b) G.N. Ramachandra, G. Kartha, *Nature*, **1955**, 176, 269-270. c) G.N. Ramachandra, G. Kartha, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **1954**, A42, 269-270.

Por otro lado, los cristales líquidos (CL) son un claro ejemplo de estructuras supramoleculares formadas a través de interacciones débiles. Poseen potenciales aplicaciones tanto en el ámbito de la medicina para la administración de fármacos,⁷⁵ unión a proteínas⁷⁶ o detección de microbios,⁷⁷ como en la ciencia de los materiales para el desarrollo de pantallas de relojes, televisores, ordenadores, etc.⁷⁸ Los cristales líquidos se consideran el cuarto estado de la materia, un estado intermedio entre el sólido y el líquido. De ahí que los cristales líquidos compartan propiedades de ambas fases, la líquida isotrópica y la sólida cristalina, la fluidez de los líquidos y la anisotropía del cristal, mostrando un orden de las moléculas tanto de posición como de orientación.

Una clase especial de cristales líquidos son los llamados cristales líquidos discóticos (CLD). Este tipo de cristales líquidos son aquellos formados por moléculas planas que poseen forma de disco y que, debido a fuertes interacciones π - π , son capaces de formar mesofases columnares. Además, dependiendo del diseño molecular de este tipo de CLD, pueden obtenerse nanoestructuras supramoleculares con excelentes propiedades electrónicas y optoelectrónicas con potenciales aplicaciones para la fabricación de dispositivos fotoconductores, diodos emisores de luz, transistores de efecto campo, sensores de gases y dispositivos fotovoltaicos.⁷⁹

-
- 75. S. J. Watson, H. F. Gleeson, A. D'Emanuele, S. Serak, V. Grozhik, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1999**, 331, 2235-2242.
 - 76. V. K. Gupta, J. J. Skaife, T. B. Dubrovsky, N. L. Abbott, *Science*, **1998**, 279, 2077-2080.
 - 77. S. V. Shiyankovskii, T. Schneider, I. I. Smalyukh, T. Ishikawa, G. D. Niehaus, K. Doane, C. J. Woolverton, O. D. Lavrentovich, *Phys. Rev. Lett. E*, **2005**, 71, 020702.
 - 78. B. Bahadur (ed.), *Liquid Crystals-Application and Uses*, Vol I-III, World Scientific, Singapore, **1990**.
 - 79. a) V. H. B. Göhler, T. Z. Markus, M. Kettner, G. F. Hanne, Z. Vager, R. Naaman, H. Zacharias, *Science*, **2011**, 331, 894-897. b) D. H. W. R. Naaman, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, 3, 2178-2187. c) D. H. W. R. Naaman, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2015**, 66, 263-281.

6.1.2. Estructuras helicoidales

Dentro de los CLD podemos destacar aquellos que conducen a la formación de estructuras cristalinas en forma de hélice. Este tipo de estructuras están formadas por derivados de tipo perilenos,⁸⁰ trifenilenos,⁸¹ entre otros.

El primer ejemplo en la formación de estructuras columnares en forma de varilla es el descrito por Hamilton y *col.* hacia 1995.⁸² Estos autores llevaron a cabo la síntesis de una molécula de ciclohexano funcionalizado con tres amidas de forma alternada, *N*-funcionalizadas con una piridina (Figura 83a). Los cristales obtenidos a partir de esta molécula poseían forma de varilla con tamaños en torno a 1 cm. El análisis de Rayos X mostró un empaquetamiento en el cual las triamidas del monómero se encuentran formando una estructura extendida columnar estabilizada a través de tres enlaces de hidrógeno intermoleculares (Figura 83b). También se encontró que las interacciones π - π provocadas por la proximidad de los grupos piridínicos entre los diferentes monómeros daban una mayor estabilidad al agregado formado (Figura 83b).

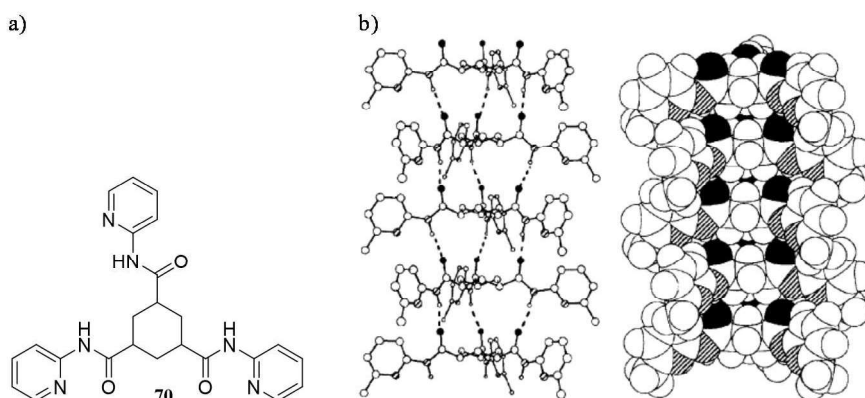


Figura 83. a) Esquema del derivado de ciclohexano 1,3,5-tricarboxamida funcionalizado con piridinas (70). b) Estructura cristalina del compuesto 70.

80. A. M. Giroud-Godquin, J. Billard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1981**, 66, 147-150.
81. E. Fontes, P. A. Heiney, W. H. De Jeu, *Phys. Rev. Lett.*, **1988**, 61, 1202-1205.
82. E. Fan, J. Yang, S. J. Geib, T. C. Stoner, M. D. Hopkins, A. D. Hamilton, *Chem. Commun.*, **1995**, 1251-1252.

Posteriormente, y basándose en este trabajo, Warren y *col.*⁸³ publicaron la estructura cristalina formada por la molécula de benceno-1,3,5-tricarboxamida (BTA) (Figura 84a), que dio lugar a uno de los primeros ejemplos de formación de una red helicoidal cuyas fuerzas de unión son a través de interacciones π - π y enlaces de hidrógeno intermoleculares. Además, el análisis de Rayos X de los cristales obtenidos determinó que la estructura supramolecular obtenida es una triple hélice semejante a la estructura secundaria de la proteína anteriormente nombrada. Dos diferencias importantes se pueden destacar entre las estructuras supramoleculares formadas por la molécula de Warren (Figura 84a) y la de Hamilton (Figura 83a); i) el uso de benceno en lugar de ciclohexano en el núcleo central. Favorece las interacciones de tipo π - π entre los núcleos, dando lugar a una mayor estabilidad del agregado y ii) la inclinación de los enlaces amida para el compuesto **71** con respecto a una disposición perpendicular del enlace amida en el compuesto **70**, provoca la formación de un agregado de tipo helicoidal para el derivado **71** frente a uno rígido para el derivado **70**.

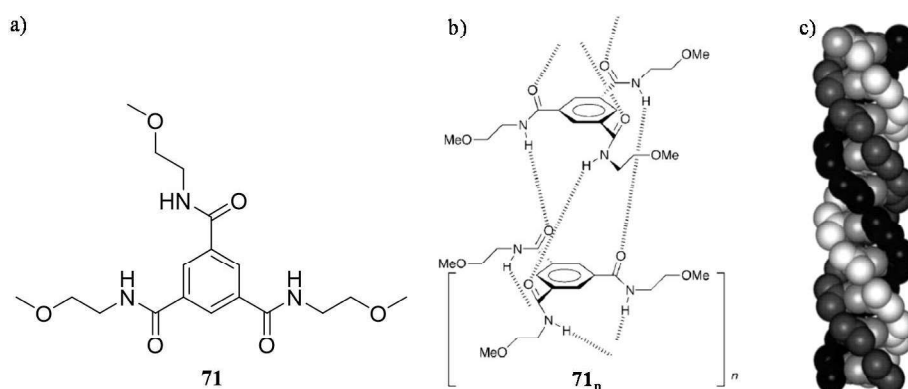


Figura 84. a) Derivado de benceno 1,3,5-tricarboxamida. b) Representación de la formación de la estructura primaria a través de los enlaces de hidrógeno intermoleculares. c) Diagrama de la hebra helicoidal formada por el compuesto **71**.

83. M. P. Lightfoot; F. S. Mair; R. G. Pritchard; J. E. Warren, *Chem. Commun.* **1999**, 1945-1946.

6.1.2.1. Estructuras basadas en benceno 1,2,3-tricarboxamida (BTA)

En la búsqueda de la obtención de cristales líquidos discóticos en forma de hélice, el descubrimiento de la organización del BTA por parte de Warren fue un paso muy importante.

Meijer y *col.* han realizado importantes contribuciones en el campo de los cristales líquidos utilizando la unidad de BTA como núcleo central de la molécula. Este estudio no solo ha conducido a compuestos cristal líquido, sino que también ha aportado información muy importante sobre los mecanismos de polimerización supramolecular de dichas estructuras.

El conocimiento del proceso de formación de las estructuras supramoleculares es interesante para poder entender la longitud y la uniformidad de los tamaños, ya que dependiendo del mecanismo ambos factores son diferentes. Existen dos tipos de mecanismos, *isodésmico*, donde todas las constantes de asociación son iguales y se obtienen una gran variedad de tamaños en los ensamblajes, y *cooperativo*, donde las constantes de asociación son diferentes a medida que aumenta el tamaño del agregado. En este último caso se obtienen agregados mayores y más uniformes (Figura 85).

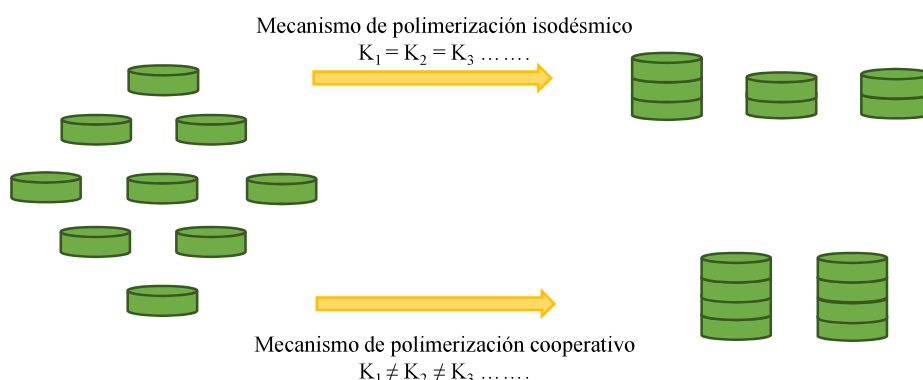


Figura 85. Dibujo de estructuras discóticas formadas a través de mecanismos isodésmico o cooperativo.

Además de los estudios sobre los mecanismos de polimerización de los agregados formados, es interesante el estudio de la quiralidad de dichos sistemas para intentar obtener una única quiralidad en la estructura supramolecular. En la naturaleza se pueden encontrar multitud de estructuras supramoleculares, como la doble hélice del ADN que siempre es de tipo α , la triple hélice del colágeno, formada por aminoácidos de tipo D, y estructuras

como las que podemos apreciar en la Figura 86 (concha de caracol y romanesco).

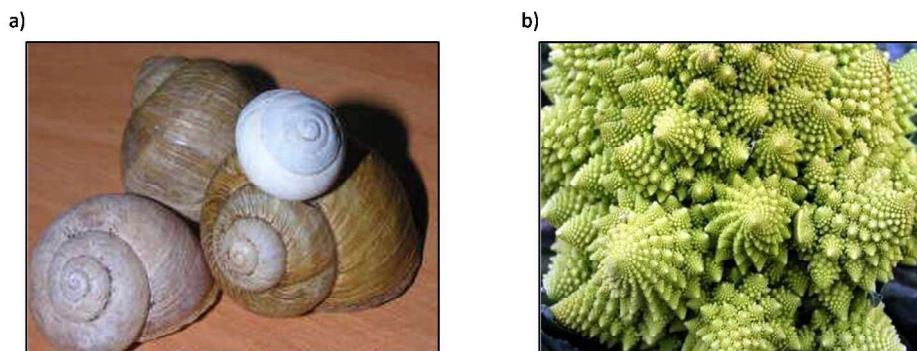


Figura 86. a) Conchas de caracol. b) Romanesco.

Debido a la gran importancia que tiene la obtención de sistemas quirales, Meijer y colaboradores también han estudiado en profundidad la amplificación de la quiralidad en sistemas supramoleculares. Para obtener una única quiralidad en los agregados, es necesaria la introducción de centros quirales que orienten dichas estructuras en un único sentido, por lo que la utilización de una pequeña porción de compuesto quiral provocaría la obtención de una única helicidad en la estructura supramolecular.

Uno de los primeros estudios realizados por Meijer sobre arquitecturas supramoleculares con simetría C_3 fue publicado en el año 2002.⁸⁴ En este trabajo se llevó a cabo el estudio del comportamiento de cristal líquido de dos familias de moléculas basadas en la unidad de BTA. Ambas familias se diferenciaban en la unión entre el anillo aromático y las cadenas alifáticas. Por un lado, **72a-b** basadas en una molécula discótica con enlaces amida y, por otro lado, **73a-b** con enlaces de tipo urea (Figura 87). Estudios de microscopía óptica de luz polarizada (POM) realizados en estos compuestos mostraron que los derivados **72a-b** poseen propiedades de cristal líquido con una mesofase comprendida entre 103 y 204 °C para **72a** y 119 y 236 °C para **72b**. Sin embargo, las moléculas discóticas basadas en urea **73a-b** no se pudieron estudiar debido a que descomponen en torno a 190 °C.

84. J. J. van Gorp, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 14759-14769.

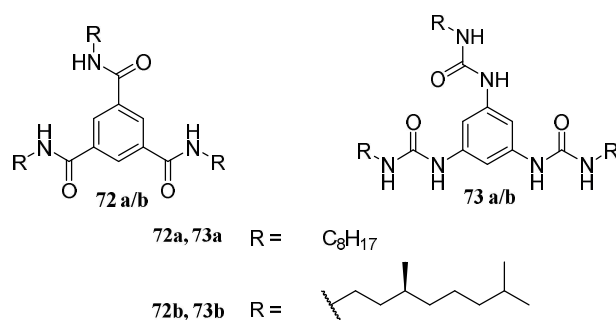


Figura 87. Estructura de moléculas discóticas basadas en BTA con cadenas alifáticas unidas a través de enlaces amida (**72a-b**), o enlaces de tipo urea (**73a-b**).

En trabajos posteriores, Meijer y *col.* trataron de estudiar el mecanismo de polimerización que sufrían este tipo de derivados además de estudios de amplificación de la quiralidad, que proporcionarían una idea clave para un diseño racional para la construcción de estructuras supramoleculares complejas. Para ello, utilizaron los derivados **72a-b** y sintetizaron nuevos derivados **72c-e** (Figura 88).⁸⁵

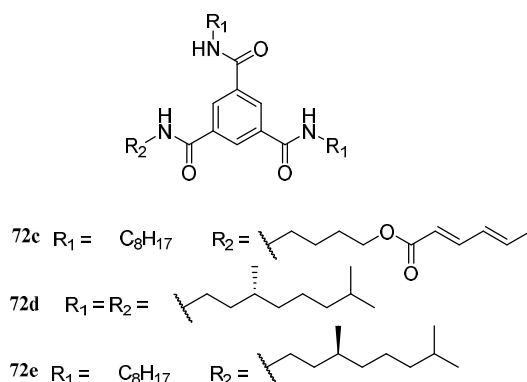


Figura 88. Estructura de BTA para estudios sobre el mecanismo de polimerización y de amplificación de la quiralidad.

Los estudios de temperatura variable en UV-vis realizados con la molécula **72a** mostraron un mecanismo de tipo cooperativo (Figura 89), ya que la representación del régimen de elongación de la fracción molar de moléculas agregadas (ϕ_n) frente a la temperatura muestra una curva no sigmoideal, indicativo de un proceso cooperativo. Para la molécula quiral **72d** se realizó

85. a) M. M. J. Smulders, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 606-611. b) A. J. Wilson, J. van Gestel, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Commun.*, **2006**, 4404-4406.

este mismo experimento en dicroísmo circular. El resultado al representar la señal dicroica a 233 nm frente a la temperatura muestra un mecanismo cooperativo al igual que para la molécula aquiral (**72a**) (Figura 89). En ambos casos el mecanismo es de tipo cooperativo debido principalmente al cambio conformacional que deben sufrir las amidas del BTA para poder dar los enlaces de hidrógeno intermoleculares, que dan lugar a la estructura de tipo helicoidal formada (Figura 89).

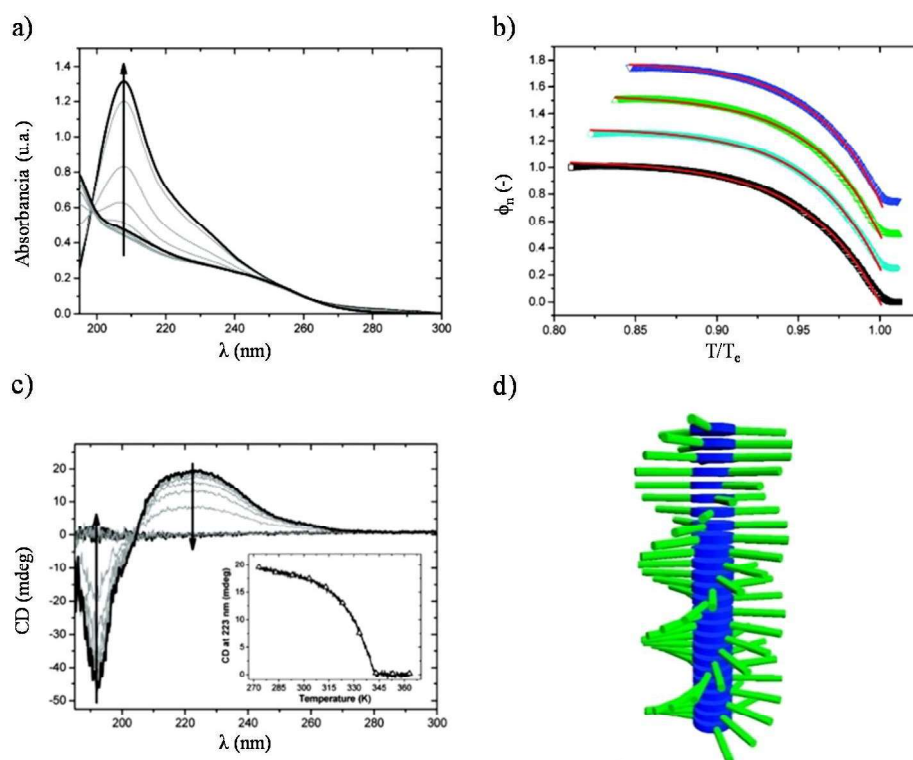


Figura 89. a) Estudio de temperatura en UV-vis de **72a** ($3.5 \cdot 10^{-5}$ M, heptano). b) Representación de ϕ_n frente a la temperatura (**72a**) a diferentes concentraciones. c) Estudio de temperatura en CD de **72d** ($1.4 \cdot 10^{-5}$ M, heptano). d) Representación de la estructura supramolecular de **72a-d**.

Para el estudio de amplificación de la quiralidad, los autores realizaron dos tipos de experimentos, el primero llamado de “sargentos y soldados” consiste en aumentar de forma paulatina la cantidad de compuesto quiral (**72d-e**) a una disolución con el compuesto aquiral **72c**. En la Figura 90c se muestra la relación no lineal entre la señal dicroica y el aumento de la fracción molar de los compuestos quirales **72d-e**, indicativo de la obtención de amplificación de la quiralidad. Este hecho es más pronunciado para el caso de **72d**, donde todas las cadenas de la molécula son quirales, frente al compuesto **72e** donde se tiene

una molécula asimétrica funcionalizada tanto con cadenas quirales como aquirales. El segundo experimento llamado “reglas de mayoría” consiste en aumentar la fracción molar de un enantiómero sobre otro, en una disolución del compuesto aquiral. Al igual que en el caso anterior, obtendremos amplificación de la quiralidad cuando la relación entre las fracciones molares y la señal dicróica no sea lineal (Figura 90b). En este caso, una pequeña cantidad de sargentos provoca una amplificación de la quiralidad.

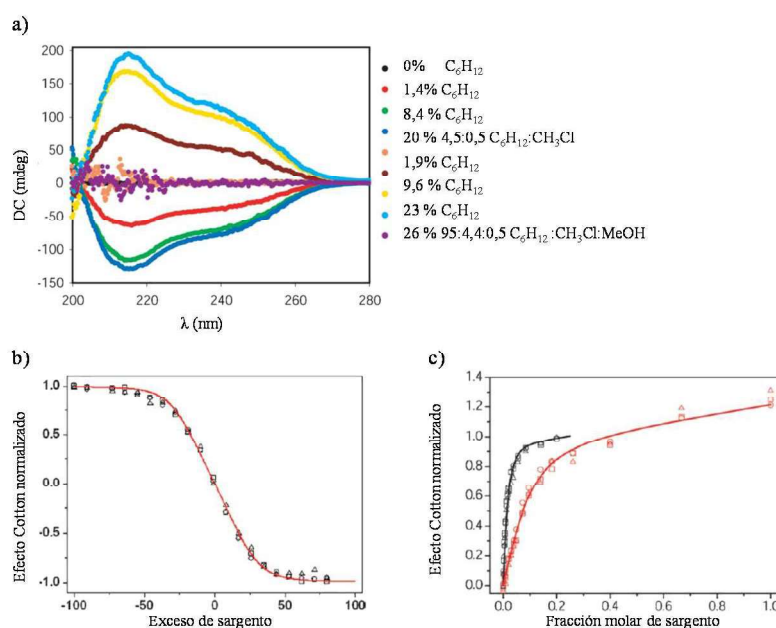


Figura 90. a) Espectro de CD de **72c** en presencia de diferentes cantidades de **72b** (efecto Cotton positivo) y **72e** (efecto Cotton negativo). b) Efecto Cotton normalizada frente a la fracción molar de **72d** (negra) y **72e** (roja) a diferentes longitudes de onda: 240 nm (círculo), 251 nm (cuadrado) y 261 nm (triángulo). c) Representación del efecto Cotton normalizado frente al porcentaje de exceso de sargento a 240 nm (círculo), 251 nm (cuadrado) y 261 nm (triángulo).

Una vez estudiado el mecanismo de polimerización para estos sistemas basados en la unidad de BTA, Meijer y *col.* describieron cómo afectaba el aumento del núcleo central de BTA sobre las propiedades de cristal líquido. Sintetizaron de nuevo dos familias de moléculas discóticas basadas en enlace amida y de tipo urea, pero en estos casos se introdujeron derivados del ácido gálico en lugar de las cadenas alifáticas.^{81,86} En la primera familia **74a-b**, la unión entre el fenilo

86. J. J. Van Gorp, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2003**, 397, 191-205.

central y el ácido gálico es a través de enlaces amida, mientras que en la segunda familia (**75a-b**) es a través de un enlace tipo urea. Así que igual que en el caso anterior, se tiene una estructura supramolecular unida a través de un único enlace de hidrógeno para **74a-b** y dos enlaces de hidrógeno para **75a-b**.

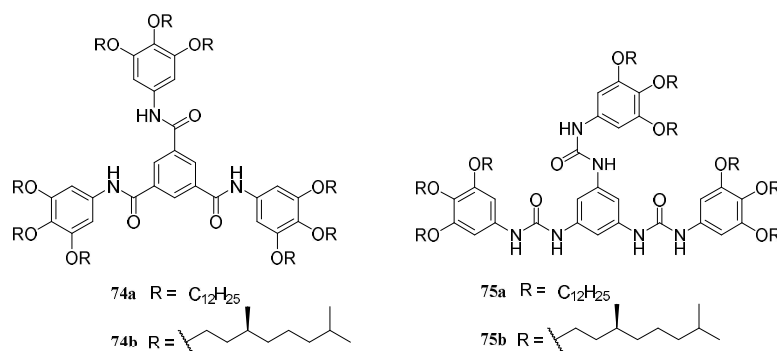


Figura 91. Derivados de BTA unidos a través de un enlace amida (izquierda) o un enlace de tipo urea (derecha).

Estudios de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y de microscopía óptica de luz polarizada (POM) muestran para **74a-b** comportamiento de cristal líquido donde el rango de temperatura va de -4 °C a 178 °C para **74a** y de 96 °C a 113 °C para **74b**. Además, se observaron estructuras cónicas para estos derivados que apuntan a la formación de estructuras columnares de tipo helicoidal (Figura 92).



Figura 92. Estructura cónica del derivado **74a**.

6.1.2.2. BTA con sistemas electroactivos

Como se ha señalado anteriormente, una de las aplicaciones en las que se ha empleado este tipo de CLD es en el campo de la optoelectrónica. Para ello, un paso importante es la introducción de moléculas electroactivas para obtener

compuestos con buenas propiedades electrónicas. En este sentido, Nolte y *col.* describieron el primer ejemplo de un sistema discótico con simetría C_3 electroactivo.⁸⁷ Sintetizaron una serie de compuestos basados en la unidad de BTA como núcleo central unido covalentemente a una gran variedad de porfirinas sustituidas en posición *meso* tanto por cadenas alifáticas aquirales y quirales (**77a-b**) como por anillos aromáticos *para* sustituidos (**76a-b**).

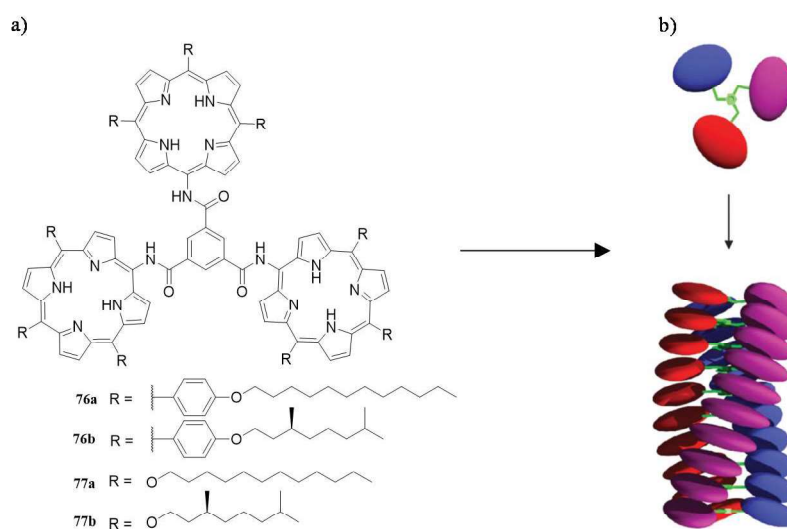


Figura 93. a) Estructura de BTA con porfirina. b) Estructura supramolecular helicoidal del sistema electroactivo basado en BTA.

En estos trabajos, los autores realizaron un profundo estudio sobre el proceso de agregación de estos sistemas a través de una gran variedad de técnicas tales como UV-vis, CD y DLS, además de estudios en estado sólido utilizando microscopía de fuerza atómica (AFM). Observaron a través de UV-Vis y CD que la formación de agregados era dependiente del disolvente utilizado. Así, mientras que en cloroformo la molécula aparecía molecularmente disuelta, en disolventes tipo alcano (n-hexano y ciclohexano) se daba la formación de un

87. a) R. van Hameren, A. M. van Buul, M. A. Castriciano, V. Villari, N. Micali, P. Schon, S. Speller, L. M. Scolaro, A. E. Rowan, J. A. Elemans, R. J. Nolte, *Nano Lett*, **2008**, 8, 253-259; b) N. Veling, R. van Hameren, A. M. van Buul, A. E. Rowan, R. J. Nolte, J. A. Elemans, *Chem Commun*, **2012**, 48, 4371-4373; c) P. S. R. van Hameren, A. M. van Buul, J. Hoogboom, S. V. Lazarenko, J. W. Gerritsen, H. Engelkamp, P. C. M. Christianen, H. A. Heus, J. C. Maan, T. Rasing, S. Speller, A. E. Rowan, J. A. A. W. Elemans, R. J. M. Nolte, *Science*, **2006**, 314, 1433-1436.

agregado gobernado por la combinación de enlaces de hidrógeno e interacciones π - π .

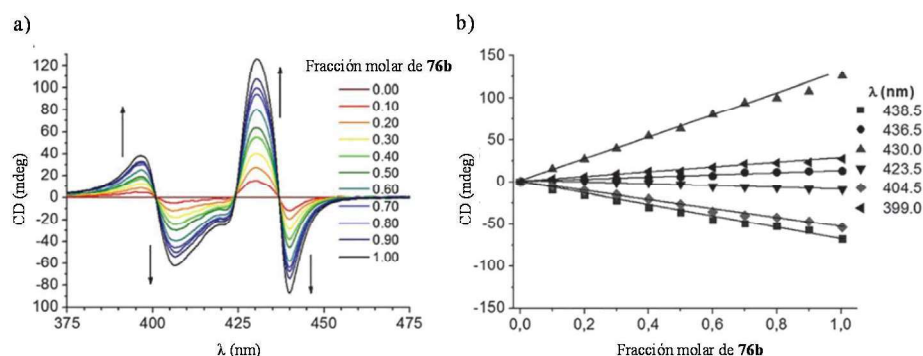


Figura 94. a) Experimento de sargentos y soldados en CD donde se mezclan disoluciones de **76a-b** en *n*-heptano con una concentración final de $8,3 \cdot 10^{-6}$ M. b) Representación de la señal dicroica a diferentes longitudes de onda frente a la fracción molar de **76b**.

Estudios de amplificación de la quiralidad a través de experimentos de sargentos y soldados en *n*-heptano muestran para todos los derivados **76a-b** y **77a-b** una relación lineal cuando se representa la señal dicroica frente a la fracción molar (Figura 94). Este hecho indica la ausencia de amplificación de la quiralidad cuando mezclamos ambos componentes. Es decir, una vez formados estos sistemas, no permite el intercambio dinámico entre los componentes, lo cual indica la formación de agregados muy estables (Figura 94b). Sin embargo, cuando se realizan los experimentos en UV-vis y CD en tolueno (**77a-b**) se observa un equilibrio intermedio entre moléculas agregadas y disueltas molecularmente. Sólo en este caso, cuando se realiza el experimento de sargentos y soldados se observa una amplificación de la quiralidad cuando se adiciona únicamente un 2,5% de molécula quiral sobre una disolución de molécula aquiral. Este hecho confirma la gran estabilidad de estos agregados en disolventes de tipo alcano (Figura 95).

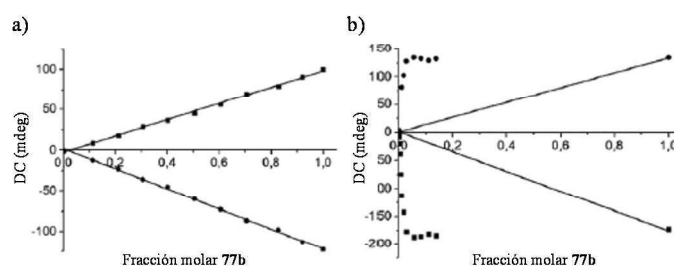


Figura 95. a) Representación de la señal dicróica a diferentes longitudes de onda frente a la fracción molar de **77b** en *n*-heptano. b) Representación de la señal dicróica a diferentes longitudes de onda frente a la fracción molar de **77b** en tolueno.

Estudios de microscopía de fuerza atómica para el derivado **76a** en cloroformo y *n*-hexano mostraron en ambos casos la formación de fibras con alturas entre 3,6 y 7,1 nm (Figura 96).

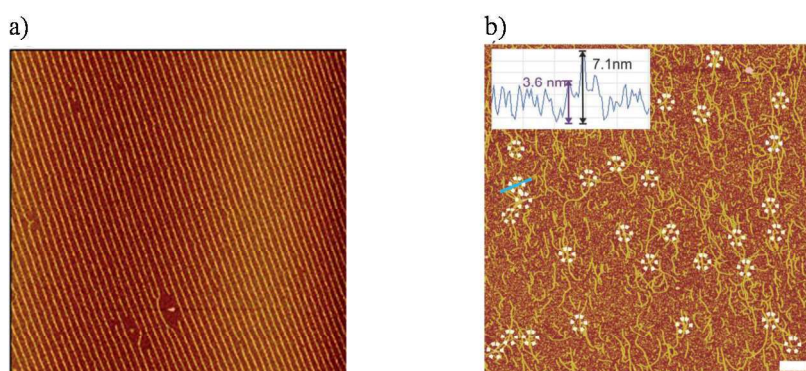


Figura 96. Imagen de AFM del compuesto **76a** en cloroformo (a) y en *n*-hexano (b) depositado en mica.

6.1.2.3. Estructuras basadas en BTA-Bipy

Meijer y *col.* ampliaron el núcleo central de este tipo de moléculas introduciendo el grupo 3,3'-diamino-2,2'-bipiridina (Bipy) unido covalentemente al BTA a través de un enlace amida (Figura 97). En un primer trabajo publicado en 1997 señalaron dos diferencias entre el BTA y el BTA-Bipy.⁸⁸ La primera diferencia es la conformación del núcleo central, en el caso

88. A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, A. R. A. Palmans, H. Kooijman, A. L. Spek, *Chem. Commun.*, **1997**, 2247-2248.

del BTA los enlaces amida están girados en torno a 40° con respecto al benceno central, mientras que el sistema BTA-Bipy es plano. La segunda diferencia es la preorganización que viene influida por la formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares entre las amidas y los nitrógenos de las piridinas.

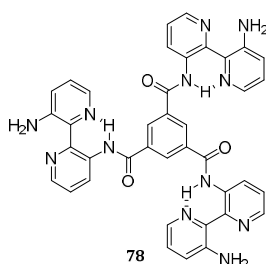


Figura 97. Estructura de *N,N',N''*-tri(3,3'-bis(acilamino)2,2'-bipiridin)benceno-1,3,5-tricarboxamida (BTA-Bipy).

Posteriormente y basándose en este primer trabajo, sintetizaron dos tipos de familias, aquellas donde el Bipy estaba unido al benceno central a través de un enlace amida (**79a-b**) y un segundo grupo donde la unión entre el benceno y Bipy era de tipo urea (**80a-b**) (Figura 98).

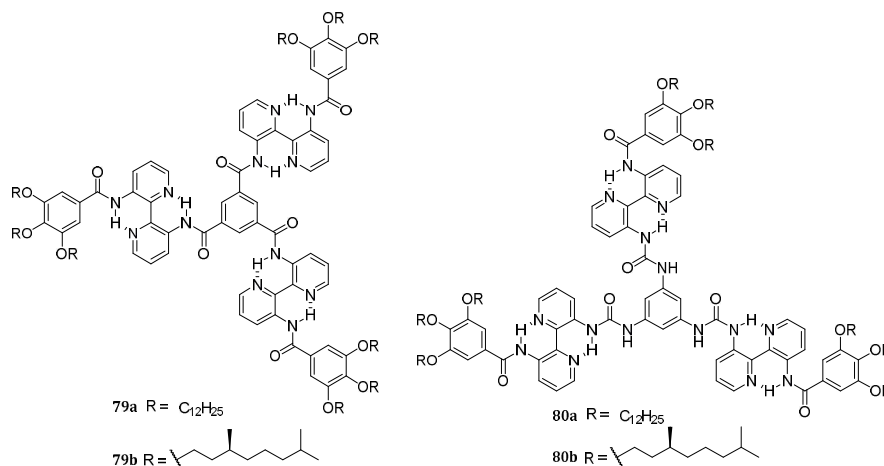


Figura 98. Estructura BTA-Bipy unidos a través de un enlace tipo amida y funcionalizado con cadenas aquirales **79a** y quirales **79b** (izquierda). Estructura BTA-Bipy unidos a través de un enlace tipo urea unidos funcionalizado con cadenas aquirales **80a** y quirales **80b** (derecha).

Los estudios realizados en disolución para determinar el mecanismo del proceso de autoensamblaje muestran un mecanismo de tipo *isodésmico*, en contraposición al sistema en ausencia de Bipy, donde el mecanismo era de tipo *cooperativo*. Esto se debe, por un lado, al cambio conformacional que deben sufrir las amidas del BTA en ausencia de Bipy para poder formar los enlaces

de hidrógeno (una rotación en torno a 40°). Por otro lado, cuando el núcleo central está formado por BTA-Bipy, existe una preorganización debida a la formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares entre los hidrógenos de las amidas y los nitrógenos de las piridinas, lo que facilita que se den las interacciones π - π . También se realizaron experimentos de sargentos y soldados para ambas familias, los cuales mostraron una alta amplificación de la quiralidad para los compuestos **79a-b**, mientras que para **80a-b** no se observó amplificación de la quiralidad (Figura 99).

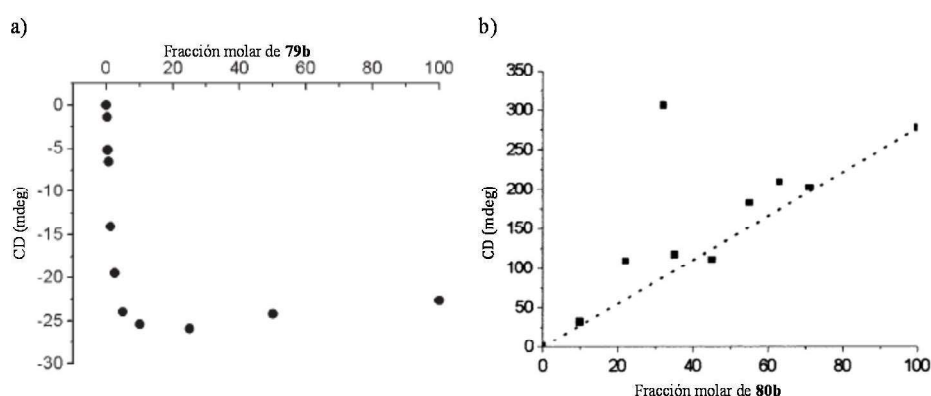


Figura 99. Experimentos de sargentos y soldados para los compuestos **79a-b** ($1 \cdot 10^{-5}$ M, heptano) (a) y **80a-b** ($1 \cdot 10^{-5}$ heptano) (b).

Además de los estudios del proceso de autoensamblaje en disolución, también se llevaron a cabo estudios para la caracterización como cristal líquido. Dichos estudios mostraron un aumento significativo del rango de temperatura donde se observaba la mesofase para el caso de **79a** de 9°C hasta 355°C , si se compara con el compuesto **73a** (-4°C hasta 178°C). Por otro lado, para el compuesto quiral **79b** solo se obtuvo una temperatura de transición, lo que indica que no tiene comportamiento de cristal líquido. Para el caso de **80a-b** no se pudo estudiar su comportamiento de cristal líquido debido a que descompone en torno a los 190°C . Sin embargo, en espectroscopía infrarroja (IR) se observó una baja frecuencia de vibración de los carbonilos, lo que señala la formación de enlaces de hidrógeno, indicando un ordenamiento de las moléculas como cristal líquido. En ambos compuestos **80a-b** se observaron estructuras cónicas indicando una fase columnar.

Además de estos trabajos, Meijer y *col.* han realizado un amplio estudio de este tipo de sistemas, BTA-Bipy, cambiando los tipos de cadenas introducidas en el ácido gálico. De esta manera, modificando las cadenas en la molécula discótica, se puede cambiar el tipo de disolventes donde las moléculas forman agregados.

Para disolventes polares se utilizaron cadenas de tipo hidrofílicas⁸⁹ y para disolventes halogenados se introdujeron cadenas fluoradas.⁹⁰

Un ejemplo relevante es la formación de triple hélice a partir de moléculas discóticas anfifílicas basadas en BTA-Bipy.⁹¹ En este trabajo se sintetizaron una serie de moléculas discóticas quirales y anfifílicas debido a la presencia en la periferia de la molécula de cadenas alifáticas e hidrofílicas (etilenglicol) (Figura 100). La peculiaridad de dichos sistemas es que para la formación de los agregados no sólo se tienen las interacciones π - π y los enlaces de hidrógeno intermoleculares, como en los casos anteriores, sino que también dichas estructuras pueden estabilizarse a través de fuerzas hidrofóbicas. En la naturaleza podemos encontrar este tipo de estructuras estabilizadas a partir de fuerzas hidrofóbicas, uno de los casos más conocidos es el de la cremallera de leucina,⁹² donde la estructura primaria está formada por interacciones π - π y enlaces de hidrógeno y la estructura secundaria está favorecida por fuerzas hidrofóbicas.

-
89. L. Brunsveld, H. Zhang, M. Glasbeek, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 6175-6182.
90. M. H. C. J. van Houtem, F. Benaskar, C. F. C. Fitie, R. Martin-Rapun, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *Org. Biomol. Chem.*, **2012**, *10*, 5898-5908.
91. M. A. Gillissen, M. M. Koenigs, J. J. Spiering, J. A. Vekemans, A. R. Palmans, I. K. Voets, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 336-343.
92. R. S., Hodges, *Curr. Biol.*, **1992**, *2*, 122-124.

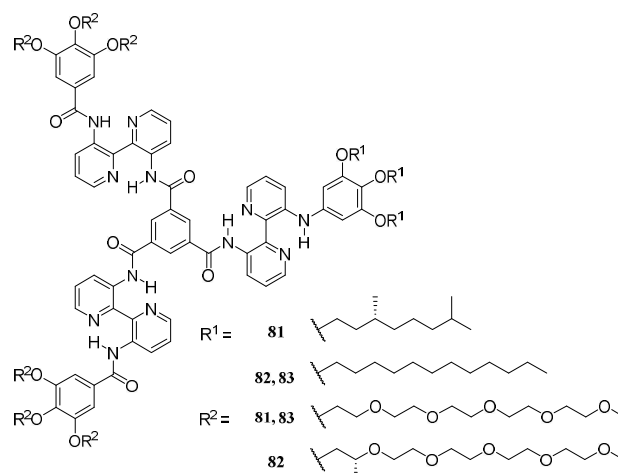


Figura 100. Compuestos asimétricos formados por BTA-Bipy funcionalizados con cadenas hidrofílicas e hidrofóbicas.

Los estudios del proceso de autoensamble se realizaron en dos disolventes, isopropanol (IPA) y H_2O en diferentes proporciones, debido al carácter anfifílico de estos compuestos. De este modo, se encontraron tres regímenes diferentes dependiendo de la polaridad de la mezcla utilizada. Estudios a través de microscopía de transmisión utilizando criogenización (Cryo-TEM), mostraron que cuando la proporción de agua es cero (Regimen III, $\phi_{IPA} = 1$, Figura 101c) se observaba la formación de fibras con forma helicoidal, en el régimen II ($\phi_{IPA} = 0,5$, Figura 101b) se observa la formación de triples hélices cortas. Y por último, cuando en el régimen I ($\phi_{IPA} = 0,25$, Figura 101a) se obtienen triples hélices de mayor longitud que para el régimen II. Los resultados obtenidos en SAXS (dispersión de Rayos X a bajo ángulo) muestran un diámetro de la fibra más pequeño para el régimen III, que para el caso de los regímenes I y II donde el diámetro es igual.

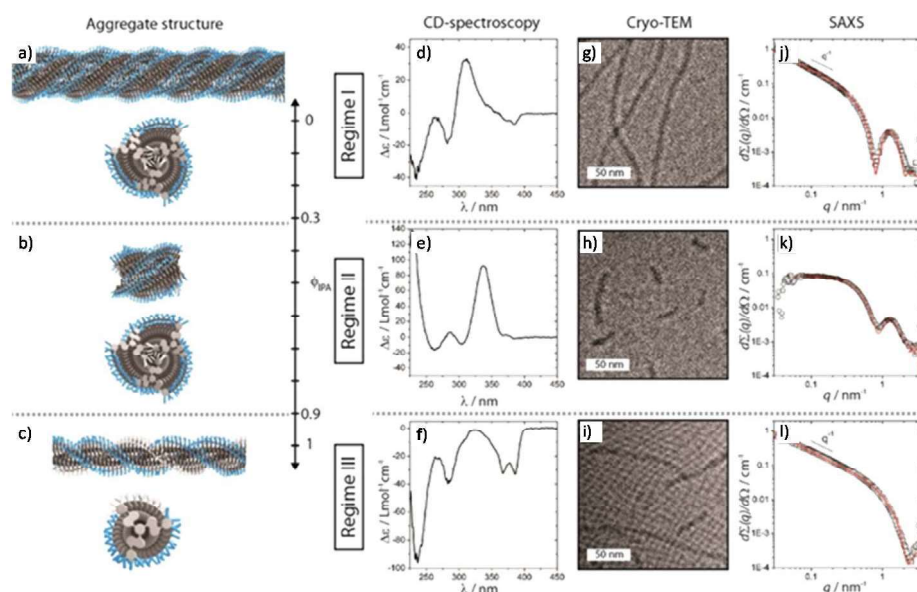


Figura 101. a-c) Descripción del agregado supramolecular de **81** en los tres regímenes IPA- H_2O . d-f) Espectro de CD de **81** a una concentración de $3 \cdot 10^{-4}$ M y $T = 0$ °C para $\phi_{IPA} = 0,25$, $\phi_{IPA} = 0,5$ y $\phi_{IPA} = 1$ respectivamente. g-i) Imágenes de Cryo-TEM de **81** a una concentración de $3 \cdot 10^{-4}$ M para $\phi_{IPA} = 0,25$, $\phi_{IPA} = 0,5$ y $\phi_{IPA} = 1$ respectivamente. j-l) SAX de **81** con una concentración de $3 \cdot 10^{-4}$ M para $\phi_{IPA} = 0,25$, $\phi_{IPA} = 0,5$ y $\phi_{IPA} = 1$.

6.1.2.3. BTA-Bipy con sistemas electroactivos

Como se ha señalado anteriormente, la introducción de unidades electroactivas en este tipo de sistemas discóticos puede ser interesante para sus posibles aplicaciones electrónicas. Avarvari y *col.* sintetizaron un sistema BTA-Bipy unido covalentemente a una unidad electroactiva como es el tetratiofulvaleno (TTF) dotado con cadenas quirales cortas de tioeter (Figura 102).⁹³ La elección del TTF como unidad electroactiva se debe a dos factores, primero sus buenas propiedades electrónicas, y segundo la interacción intermolecular que se produce entre los azufres en estado sólido, lo que motivó la elección de cadenas de tipo tioeter.⁹⁴ Por otro lado, la elección de una cadena corta quiral se debe a dos motivos, favorecer las interacciones TTF-TTF, evitando las interacciones

93. I. Danila, F. Riobe, F. Piron, J. Puigmarti-Luis, J. D. Wallis, M. Linares, H. Agren, D. Beljonne, D. B. Amabilino, N. Avarvari, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 8344-8353.
94. I. Danila, F. Riobe, J. Puigmarti-Luis, A. Perez del Pino, J. D. Wallis, D. B. Amabilino, N. Avarvari, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 4495-4504.

de van der Waals, y de este modo intentar una estructura primaria mayor y, segundo, para favorecer la helicidad en un único sentido en la estructura supramolecular.

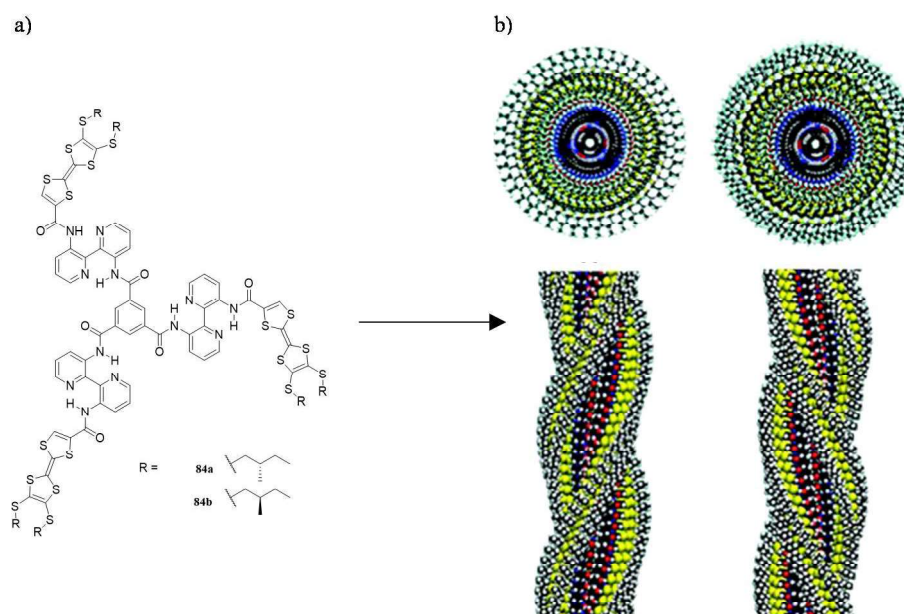


Figura 102. Estructura del derivado de BTA-Bipy funcionalizado con TTF y cadenas de isopentano quirales. b) Hélice P para el agregado **84a** (izquierda), hélice M para el agregado **84b** (derecha).

Los experimentos de dicroísmo circular realizados en disolución para **84a-b**, muestran un aumento de la señal dicroica con la temperatura. En estos derivados se observa a través de CD un mecanismo de polimerización de tipo nucleación-elongación. Estudios teóricos de mecánica molecular y dinámica molecular muestran diferencias de energía entre las hélices P y M. Es interesante destacar que en los estudios de CD sobre las reglas de mayoría, no llega a prevalecer una única helicidad sobre la otra, lo cual estaría de acuerdo con los estudios teóricos. Se obtuvieron imágenes de SEM de fibras helicoidales, donde se observaba la helicidad de las fibras para cada compuesto, hecho este que estaba en concordancia con los datos teóricos obtenidos, es decir hélice P para **84a** y hélice M para **84b**.

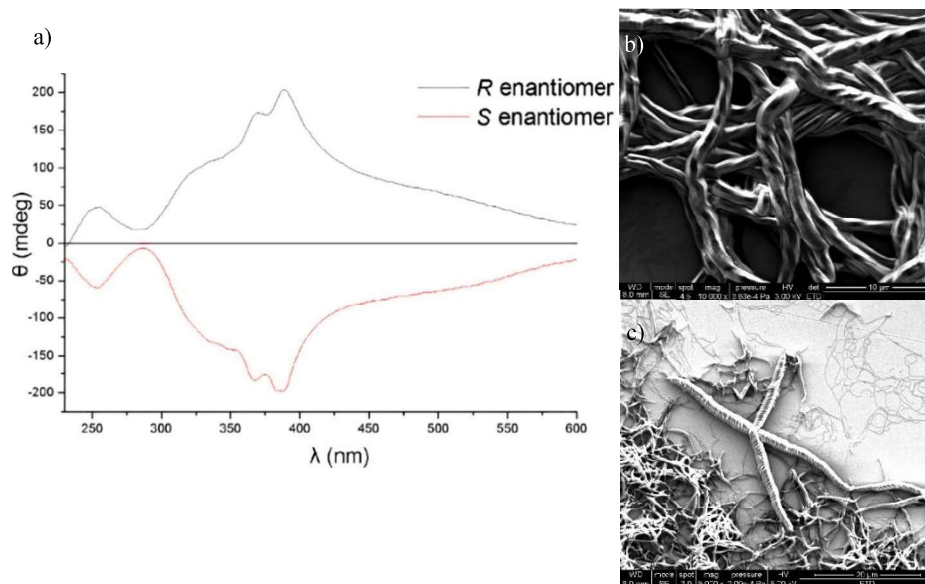


Figura 103. a) Espectro de CD para **84a** (roja) y para **84b** (negra) ($5 \cdot 10^{-5}$ M, dioxano). b) Imagen de SEM para **84b** (dioxano, 2mg/mL) con una helicidad tipo M. c) Imagen de SEM para **84a** (dioxano, 2mg/mL) con una helicidad tipo P.

Capítulo II. Objetivos

6.2. Objetivos

El objetivo de este capítulo es la síntesis de nuevos agregados helicoidales basados en moléculas discóticas electroactivas con simetría C_3 , para su posterior aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

Con los antecedentes anteriores, se propone la síntesis de moléculas basadas en un núcleo central de benceno 1,3,5-tricarboxamida (BTA) unido covalentemente a través de enlaces amida al 3,3-diamino-2,2-bipiridina (Bipy), previamente funcionalizado con la unidad electroactiva, como es la porfirina dotada con cadenas alifáticas quirales y quirales.

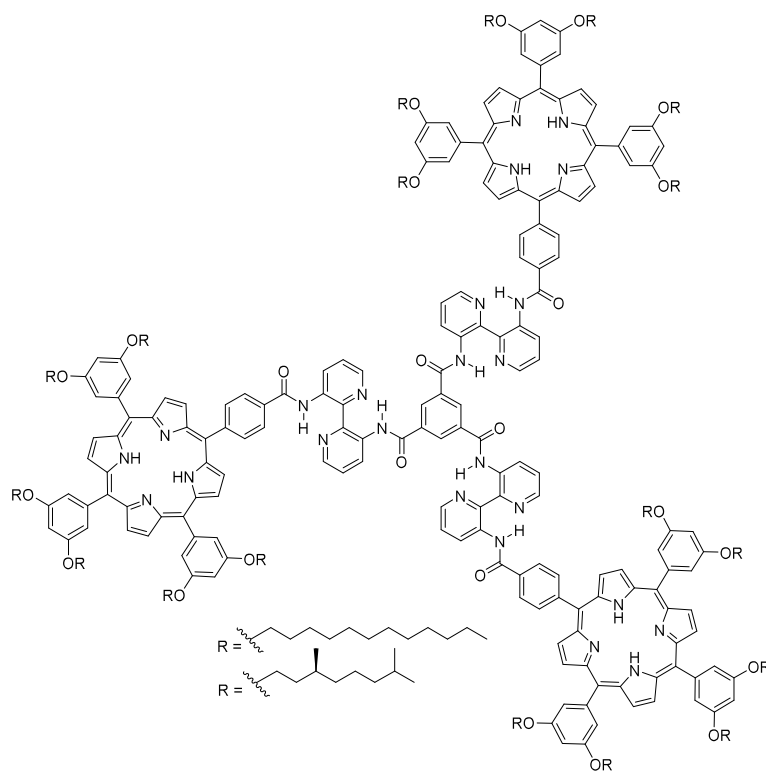


Figura 104. Molécula BTA-Bipy funcionalizada con porfirinas como unidad electroactiva.

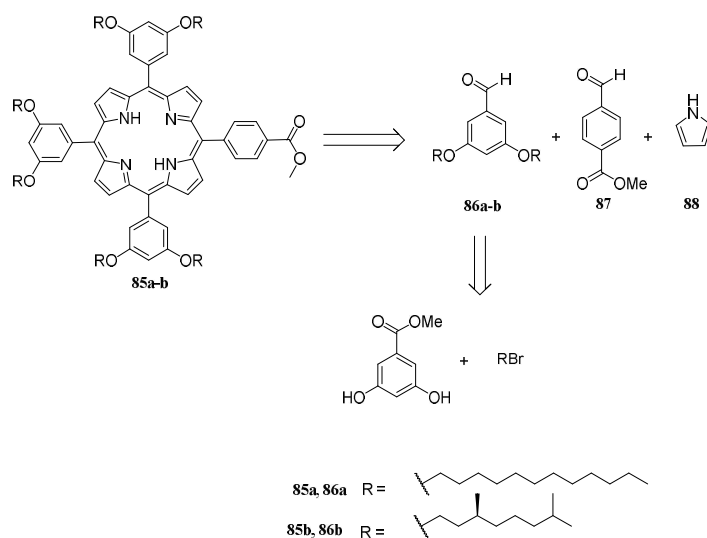
Capítulo II.
Exposición y discusión de resultados

6.3. Exposición y discusión de resultados

6.3.1. Síntesis

Como se ha señalado en los antecedentes, las porfirinas poseen excelentes propiedades electrónicas, por ello se ha elegido dicha molécula electroactiva para la formación de nuevas moléculas discóticas, basadas en BTA-Bipy.

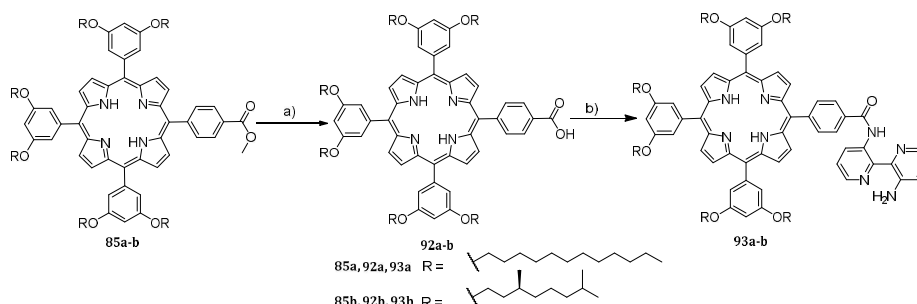
Inicialmente se llevó a cabo una adecuada funcionalización de la porfirina con las cadenas alifáticas aquirales y quirales. La estrategia sintética para la obtención de las porfirinas **85a-b**, está basada en una condensación estadística según las condiciones de Lindsey⁹⁵ (Esquema 22).



Esquema 22. Retrosíntesis de las porfirinas **85a-b**.

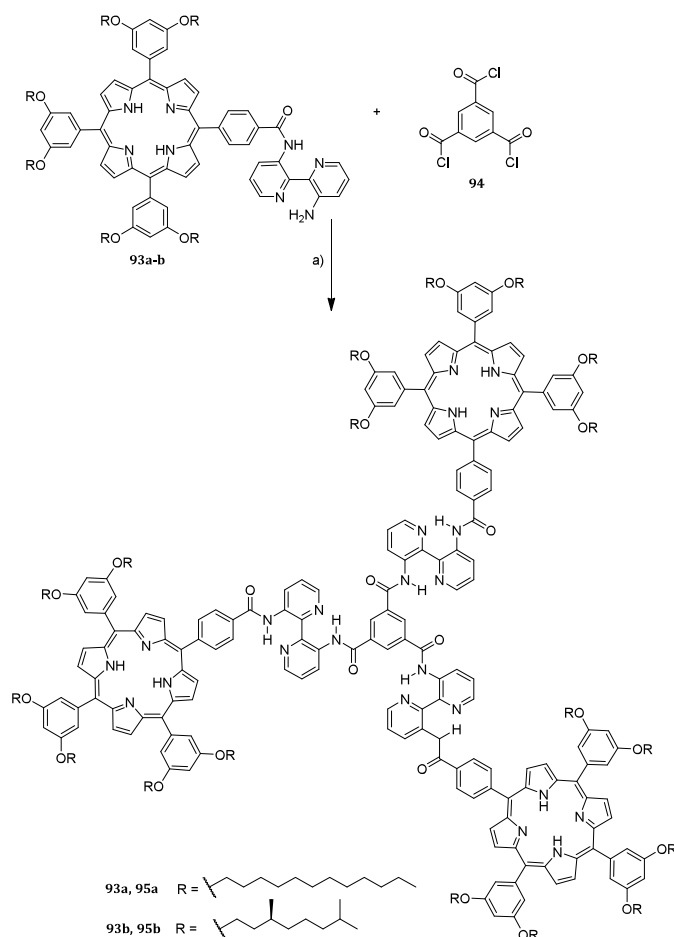
Partiendo del producto comercial 3,5-dihidroxibenzoato de metilo por reacción con el halogenuro o tosilato de alquilo en presencia de K_2CO_3 y utilizando como catalizador el éter 18-corona-6 a reflujo durante 16 horas, se obtienen a los derivados **91a-b** con excelentes rendimientos (Esquema 23). Para la obtención del compuesto dotado con las cadenas aquirales **91a**, se utilizó como derivado halogenado el bromuro de dodecilo, mientras que para la obtención del compuesto **91b** con cadenas quirales se utilizó el tosilato **90**, previamente

95. a) J. S. Lindsey, H. C. Hsu, I. C. Schreiman, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 4969-4970. b) J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 827-844.



Esquema 25. a) KOH (aq) 1M, THF:H₂O (1:1), Δ , 99%. b) 1. Cloruro de oxalilo, DCM, DMF, t.a., 2h. 2. 3,3'-diamino-2,2'-bipiridina (Bipy), TEA, DCM, 0 °C a t.a., 16h, 62%.

Finalmente, las reacciones de amidación entre el cloruro de 1,3,5-benzoilo y las porfirinas **93a-b** en DCM, utilizando como base trietilamina, conducen a los productos finales **95a-b** con bajos rendimientos (Esquema 26).



Esquema 26. TEA, DCM, 0 °C a t.a., 10-30%.

Todos los compuestos sintetizados han sido caracterizados por las técnicas espectroscópicas habituales. En los espectros de resonancia magnética nuclear de protón para los derivados **95a-b** los protones β -pirrólicos aparecen como un multiplete a 9,06-9,03 ppm que integra para 18 protones y un doblete a 8,90 ppm con una $J = 4,7 \text{ Hz}$ que integra para 6 protones. Los protones del anillo bencénico funcionalizado con los sustituyentes en posición *para* aparecen como un sistema AB a 8,5 ppm con una $J = 8 \text{ Hz}$ correspondiente a un acoplamiento *orto*. Los protones correspondientes a los anillos bencénicos sustituidos en *meta* por los alcoxicalecanos aparecen como dos grupos de señales, un doblete a 7,42 ppm que integra para 18 protones con una $J = 5,3 \text{ Hz}$ y un singlete a 6,93 ppm que integra para 9 protones. La señal para el BTA aparece como un singlete a 9,43 ppm e integra para 3 protones (Figura 105).

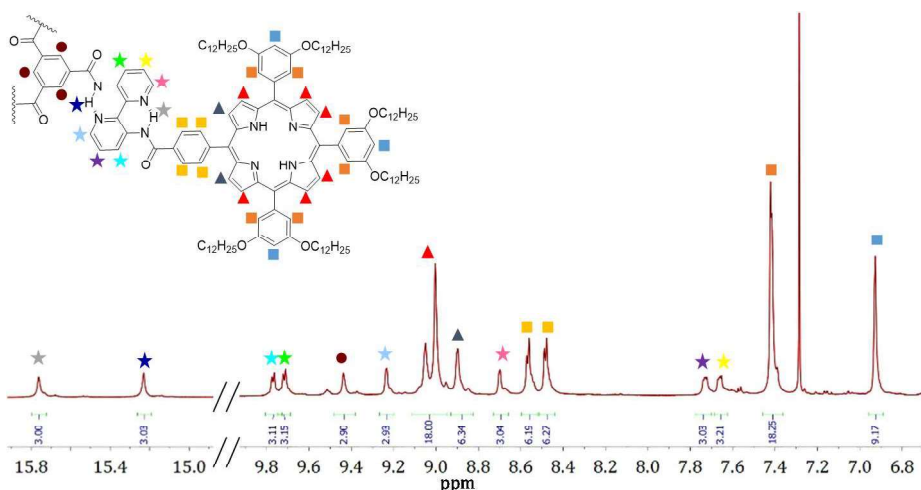


Figura 105. Espectro de ^1H -RMN (700 MHz) de la zona aromática de **95a** ($4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, CDCl_3)

En la Figura 106 se muestran los espectros de RMN de protón de los compuestos **93a** y **95a**. Podemos destacar varios aspectos que nos aportan información sobre la obtención y estructura de los productos finales:

- i) La desaparición de la señal correspondiente a la amina libre a 6,66 ppm y la aparición de una nueva señal a campo bajo (15,23 ppm), correspondiente a la formación del nuevo enlace amida entre el derivado **93a** y el BTA.
- ii) Se mantiene la señal correspondiente a la amida de la porfirina, aunque se encuentra ligeramente desplazada hacia campo más bajo, de 15,10 a 15,75 ppm en el producto final.

En ambos casos, es importante destacar que la presencia a tan alto desplazamiento de los NH amida indica la formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares. En la bibliografía, Meijer y colaboradores describen como existen fuertes interacciones intramoleculares de enlace de hidrógeno en las estructuras de *N*-acil-3,3'-diamino-2,2'-bipiridilo que conducen a la formación de sistemas *trans*-bipiridilos planares. En los espectros de resonancia magnética nuclear de protón, esta conformación se caracteriza por la absorción a campo bajo del NH amida a 14 ppm y los H₄ del anillo de piridina que aparecen en torno a 9 ppm, como consecuencia de la formación de un enlace de H con el carbonilo adyacente, provocando así la planaridad del sistema. Tanto en la Figura 105 como en la Figura 106 correspondientes al compuesto **95a** se observan los protones descritos anteriormente, dos NH amida a campo bajo $\delta = 15,75$ y $15,23$ y los protones H₄ y H₄' de la piridina encontrados a $\delta = 9,21$ y $9,42$, respectivamente. Estos valores estarían de acuerdo con lo observado para estos sistemas en la bibliografía, lo que indica la formación de sistemas *trans*-bipiridilo planares.

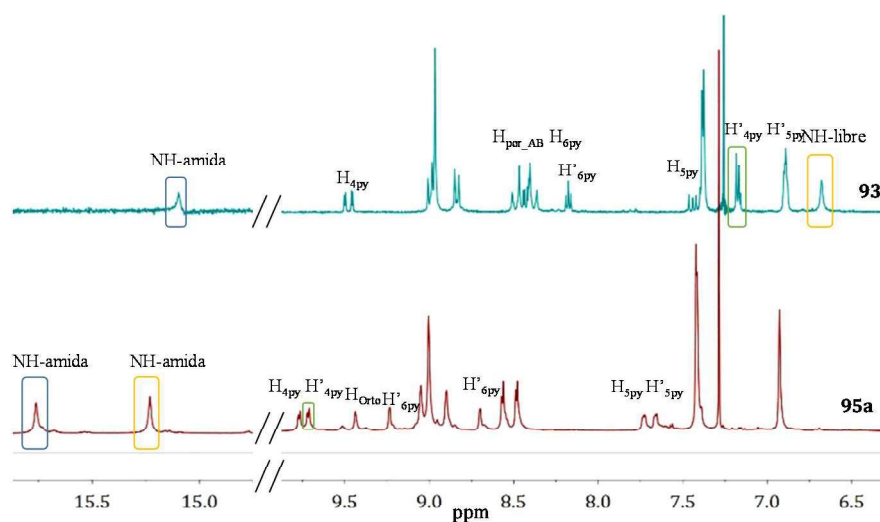


Figura 106. Espectro ¹H-RMN (700 MHz) de la zona aromática de **93a** (verde) y **95a** (roja).

6.3.2. Estudio del proceso de autoensamblaje

El estudio del proceso de autoensamblaje se realizó a través de diversas técnicas como son resonancia magnética nuclear de protón, espectroscopía UV-vis, espectroscopía de dicroísmo circular (CD) y espectroscopía de fluorescencia. Además, se realizaron estudios sobre la morfología de los agregados formados en estado sólido a través de microscopía electrónica de barrido (SEM).

Los primeros experimentos llevados a cabo para observar el proceso de agregación de las moléculas **95a-b** fueron a través de experimentos de temperatura variable en resonancia magnética nuclear de protón (Figura 107). Se observa como la disminución de la temperatura provoca un ensanchamiento de las señales junto con un ligero desplazamiento de los NH amida de 15,23 a 15,75 ppm. Este hecho es indicativo de un proceso de agregación del compuesto **95a** a bajas temperaturas en cloroformo deuterado.

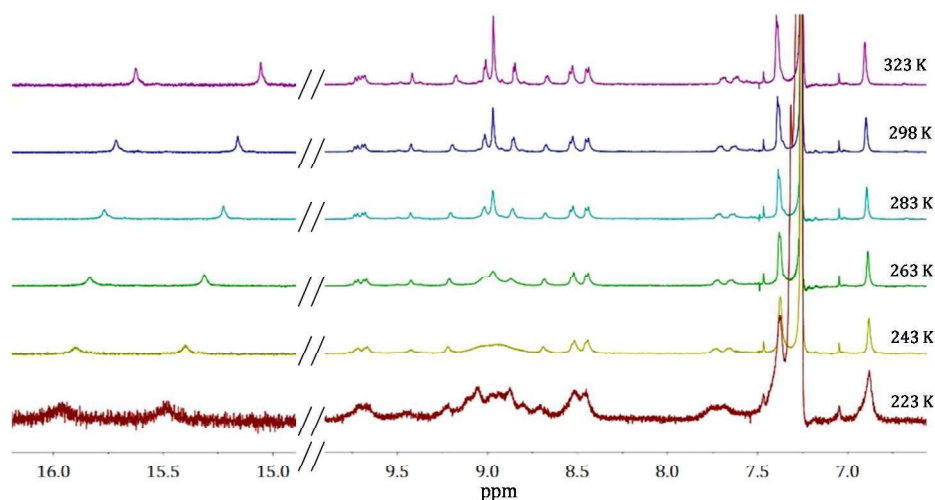


Figura 107 Espectro de ^1H -RMN (500 MHz) de **95a** ($2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, CDCl_3).

Una manera de confirmar la formación del agregado a través de enlaces de hidrógeno es adicionando a la disolución de **95a** ($2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, CDCl_3) un disolvente polar como es el dimetilsulfóxido (DMSO), lo que provocaría la ruptura de los enlaces de hidrógeno. Sin embargo, la adición de una pequeña cantidad de DMSO provocó un ensanchamiento de las señales, lo cual indicaría una mayor agregación de la molécula, favorecida por interacciones π - π y fuerzas de van der Waals (Figura 108).

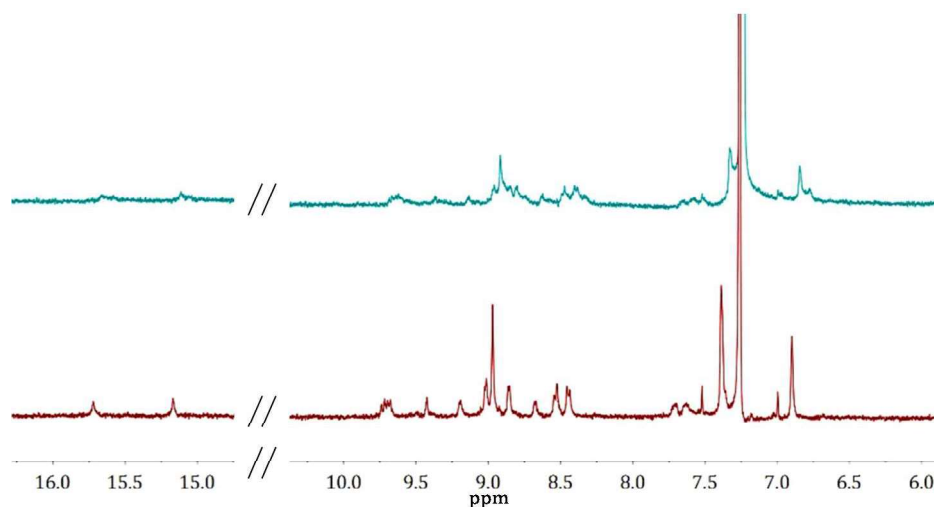


Figura 108 Espectro de ^1H -RMN (400 MHz) de **95a** en CDCl_3 (rojo) y en CDCl_3 con un 5% de DMSO-d_6 (verde).

Una técnica importante para estudiar la formación de agregados es la espectroscopía UV-vis. El primer experimento realizado es el estudio del comportamiento de las moléculas **95a-b** en diferentes disolventes, para así conocer el disolvente más adecuado para llevar a cabo la agregación. Para el compuesto **95b** se observa una ligera disminución de la banda Soret de la porfirina a medida que disminuye la polaridad del disolvente (Figura 109b), siendo más acusada cuando utilizamos heptano. Sin embargo, en el compuesto aquiral **95a**, se observa una mayor disminución y un ligero desplazamiento batocrómico de la banda Soret cuando utilizamos MCH y heptano (Figura 109a). En ambos casos, este hecho es indicativo de la formación de un agregado en estas condiciones.

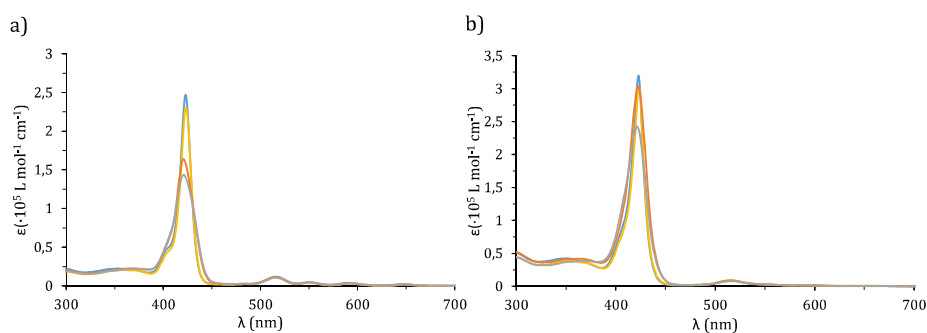


Figura 109. Espectro UV-vis de **95a** ($5 \cdot 10^{-5} \text{M}$) (a) y **95b** ($5 \cdot 10^{-5} \text{M}$) (b) en diferentes disolventes: cloroformo (azul), tolueno (amarillo), MCH (naranja) y heptano (gris).

Como los cambios observados entre los diferentes disolventes son pequeños, para confirmar la formación de un agregado en ambas moléculas (**95a-b**) se llevó a cabo un estudio de concentración a través de espectroscopía UV-vis utilizando como referencia el derivado de porfirina-Bipy (**93b**) frente a **95b** en cloroformo. Si se representa la absorbancia de la banda Soret a 419 nm frente a la concentración, en ambos casos se observa que existe una relación lineal. Además, se calculó el coeficiente de extinción molar (ϵ) para **93b** de $2,9 \cdot 10^5 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ y $2,7 \cdot 10^5 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ para **95b**, ambos valores muy parecidos. Este hecho confirmaría que **95b** está sufriendo algún tipo de proceso de agregación o interacción entre las porfirinas ya que el valor de ϵ es tres veces menor del esperado al poseer el triple de porfirinas (Figura 110).

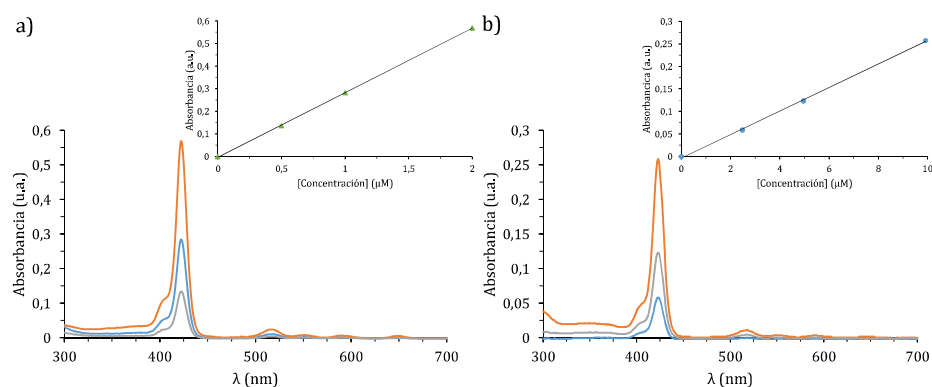


Figura 110. Representación del valor de la absorbancia a 419 nm frente al aumento de la concentración en CHCl_3 para **93b** (a) y **95b** (b).

También se llevaron a cabo experimentos de dispersión dinámica de luz (DLS). Estos experimentos permiten obtener información sobre el tamaño de los agregados formados. En la Figura 111 se muestran los resultados obtenidos para **95a**. Por un lado, se obtienen agregados grandes cuando se utilizan disolventes tipo alcano (heptano y MCH), mientras que en cloroformo se obtiene una señal muy pequeña, lo cual indicaría la formación de agregados pequeños. En disolventes aromáticos no se observa señal.

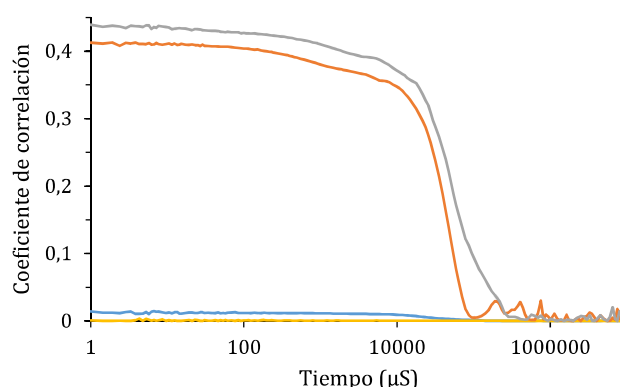


Figura 111. Experimento en DLS de **95a** ($5 \cdot 10^{-5} M$) en diferentes disolventes: cloroformo (azul), tolueno (amarillo), MCH (naranja) y heptano (gris).

Puesto que el objetivo de introducir un resto quiral en las cadenas alifáticas es poder controlar la helicidad del agregado formado, se estudió la quiralidad de los agregados mediante espectroscopía de dicroísmo circular (CD). La Figura 112a, nos muestra cómo el compuesto aquiral **95a** es ópticamente inactivo. Sin embargo, para el compuesto **95b** podemos observar como únicamente cuando usamos MCH y heptano se muestra señal dicroica. En ambos casos, se observa una señal con efecto Cotton positivo a 434 nm, negativo a 420 nm y positivo a 406 nm, siendo mucho más intensa en heptano que en MCH (Figura 112b). Esto indica que en disolventes de tipo tolueno la molécula se encuentra como monómero mientras que en disolventes de tipo alcano tendríamos la formación de un agregado.

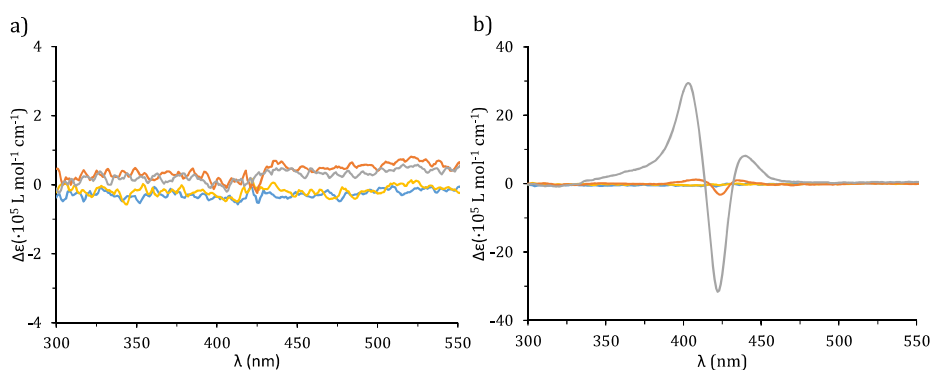


Figura 112. Espectro de CD para **95a** ($5 \cdot 10^{-5} M$) (a) y **95b** ($5 \cdot 10^{-5} M$) (b) en diferentes disolventes: cloroformo (azul), tolueno (amarillo), MCH (naranja) y heptano (gris).

Con el fin de averiguar el mecanismo de polimerización se llevaron a cabo experimentos de temperatura variable para el derivado quiral **95b** en UV-vis y CD. Inicialmente, se calentó la muestra con la finalidad de romper el agregado

formado, sin embargo pese a calentar la muestra durante 9 h a 80 °C, la señal dicroica no sufrió ningún tipo de modificación al igual que en el UV-vis (Figura 113). Este hecho nos indica una gran estabilidad de la estructura supramolecular formada con el derivado **95b**.

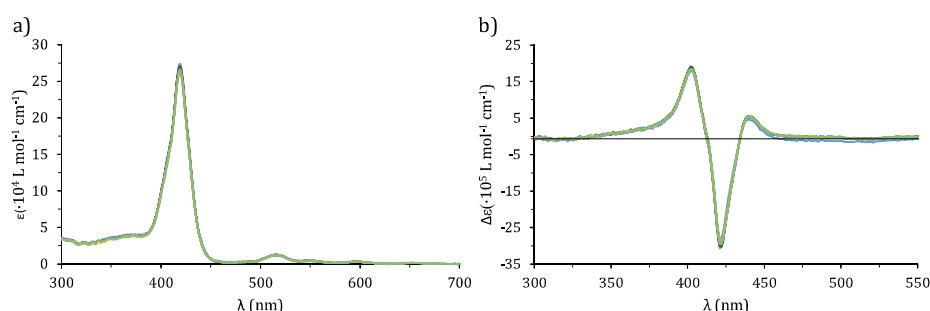


Figura 113. Evolución del espectro de CD (a) y UV-vis (b) de **95b** ($5 \cdot 10^{-6} M$, heptano) a 80 °C a diferentes tiempos (de 0 a 9 h).

Dada la estabilidad del agregado formado por el compuesto quiral **95b**, se procedió a comprobar la estabilidad del agregado formado por el compuesto aquiral **95a**. En este caso, al no ser un compuesto ópticamente activo, se realizó el mismo experimento únicamente a través de UV-vis. La Figura 114 muestra, al igual que en el caso anterior, que el espectro no sufre ningún cambio al calentar a 80 °C durante 9h.

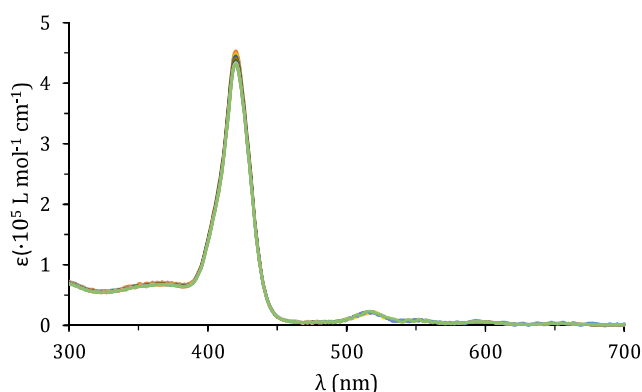


Figura 114. Espectro UV-vis de **95a** ($5 \cdot 10^{-6} M$, heptano) a 80 °C, de 0 a 9h.

Al no conseguir romper el agregado con temperatura, se trató de averiguar el mecanismo de polimerización a través de experimentos de concentración en UV-vis y CD (Figura 115). Si se representa el valor de la absorbancia de la banda Soret a 422 nm frente a la concentración, se obtiene una relación no lineal que correspondería a un mecanismo de tipo *isodésmico* (Figura 115b), lo cual

estaría de acuerdo con lo previamente publicado para este tipo de sistemas.¹⁵ La Figura 115c muestra el experimento de concentración en CD, la representación de la respuesta dicróica a 407 nm frente a la concentración confirma lo observado en UV-vis, es decir, un mecanismo de polimerización de tipo *isodésmico*.

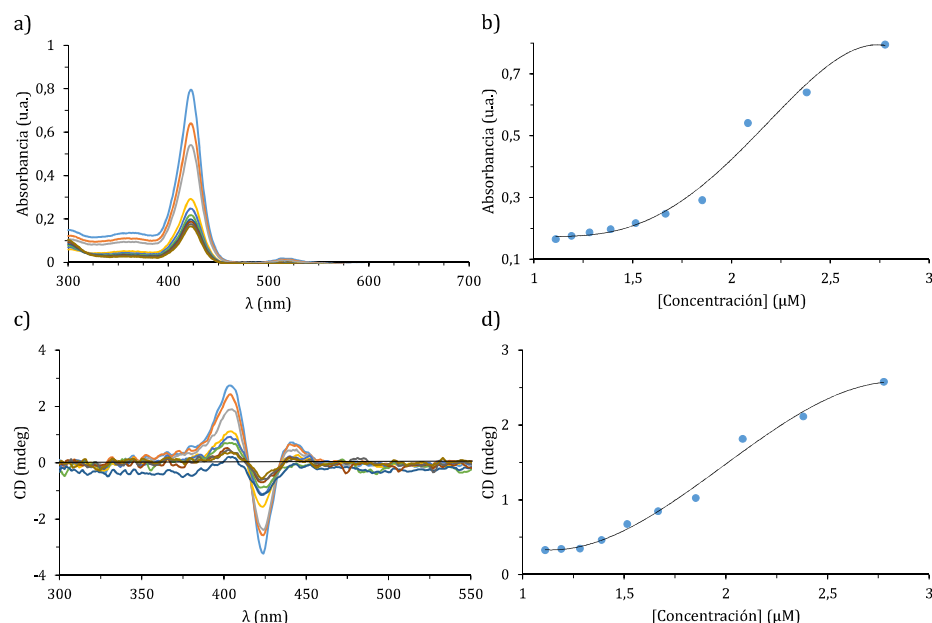


Figura 115. Experimento de concentración para **95b** (2,7 μ M a 1,1 μ M, heptano) en UV-Vis (a, b) y CD (c, d).

Otro método para averiguar o confirmar el mecanismo de polimerización de estos agregados fue el uso de un disolvente polar que provocaría la ruptura de la estructura supramolecular formada. En este caso, la adición de un disolvente como el 1,1,2,2-tetracloroetano (TCE) en el que el compuesto no agrega, permitiría la ruptura de dicho agregado. La Figura 116 muestra como la adición de un 5 % de TCE produce un aumento de la banda Soret a 422 nm y un ligero aumento de las bandas Q.

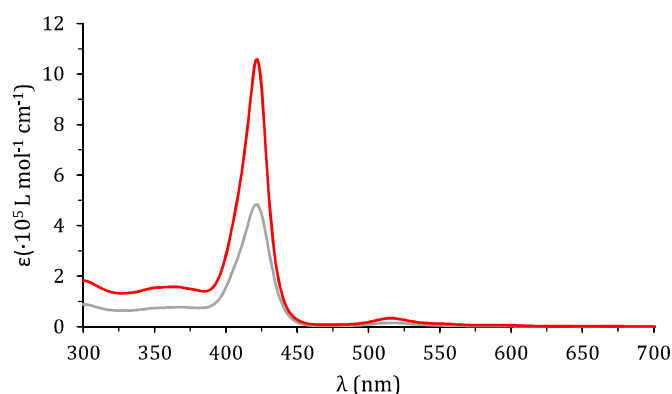


Figura 116. Espectro UV-vis de **95b** ($5 \cdot 10^{-5}$ M) en heptano (gris) y heptano:TCE (95:5) (rojo)

También se llevó a cabo la ruptura del agregado a través de experimentos de CD. Se observa como a medida que aumenta el porcentaje de TCE en la disolución de **95b** ($3 \cdot 10^{-5}$ M) va desapareciendo la señal dicroica llegando a ser cero cuando tenemos un 30% de TCE (Figura 117a). La Figura 117b muestra la respuesta de la señal dicroica frente al porcentaje de TCE añadido, confirmando también el mecanismo de tipo *isodésmico*.

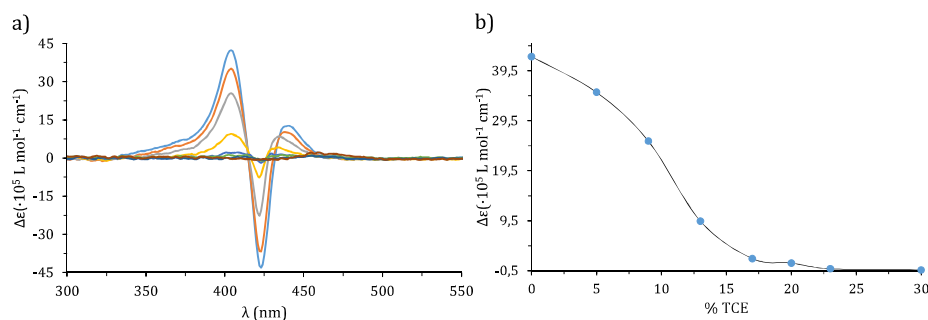


Figura 117. a) Espectros de CD de **95b** ($5 \cdot 10^{-5}$ M) en heptano tras la adición de 0 a 30% de TCE. b) Representación de la respuesta dicroica a 407 nm frente al porcentaje de TCE.

Como se ha señalado en los antecedentes, los estudios de amplificación de la quiralidad pueden ser muy interesantes, ya que se pueden obtener agregados quirales únicamente utilizando un pequeño porcentaje de molécula quiral. Este fenómeno puede estudiarse a través de un experimento de sargentos y soldados, siendo los sargentos la molécula quiral y los soldados las moléculas aquirales.

Este tipo de experimentos se realizó para los compuestos **95a** (soldado) y **95b** (sargento) en heptano. Debido a la gran estabilidad de los agregados formados por estas moléculas en este disolvente es necesario utilizar otro disolvente para su mezcla previa. En primer lugar, se prepararon disoluciones de **95a** y **95b** en

cloroformo, se mezclan ambas muestras en diferentes proporciones, pero manteniendo siempre constante el número de moles totales. Posteriormente, se deja evaporar el cloroformo y se redisuelve en heptano (Figura 118a). Al representar la señal dicroica corregida con la absorbancia frente al porcentaje de molécula quiral (Figura 118b) no se observa amplificación de la quiralidad.

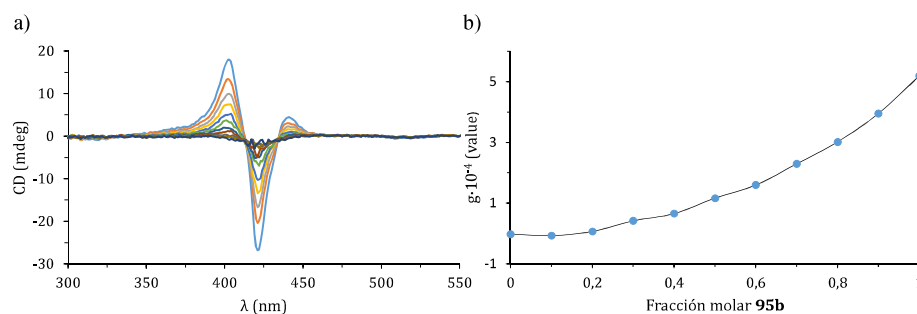


Figura 118. a) Experimento de sargentos y soldados en heptano ($5 \cdot 10^{-6}$ M), aumentando progresivamente la fracción molar de **95b**. b) Representación de la señal dicroica corregida con la absorbancia frente a la fracción molar de **95b**.

Uno de los factores que pueden influir en la ausencia de amplificación de la quiralidad es la falta de mezcla de ambos componentes. Por ello, se volvió a realizar el experimento modificando el proceso de mezcla de ambos compuestos. El procedimiento es igual que en el caso anterior, con la salvedad de que el cloroformo se lleva a ebullición para su eliminación. En este caso, como se muestra en la Figura 119, sigue sin obtenerse una buena amplificación de la quiralidad. Estos resultados confirman la hipótesis de la formación inicial de un agregado muy estable que no permite que se mezclen ambas moléculas.

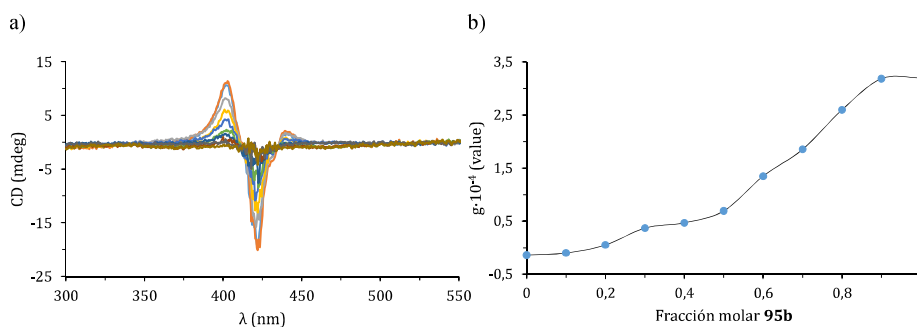


Figura 119. a) Experimento de sargentos y soldados en heptano ($5 \cdot 10^{-6}$ M), aumentando el exceso enantiomérico de **95b** (gris). b) Representación de la señal dicroica corregida con la absorbancia frente a la fracción molar de **95b**.

Finalmente, se llevó a cabo un estudio de espectroscopía de fluorescencia para los compuestos **95a-b**. Se observó que, tras irradiar el derivado **95b** a una longitud de onda de 380 nm, se producía una desactivación de la fluorescencia típica del sistema BTA-Bipy a 520 nm y, además, se observó la fluorescencia típica de la unidad de porfirina con dos bandas a 650 y 750 nm cuando se usaba heptano y cloroformo como disolventes (Figura 120). Este hecho implicaría una posible comunicación electrónica entre ambas unidades.

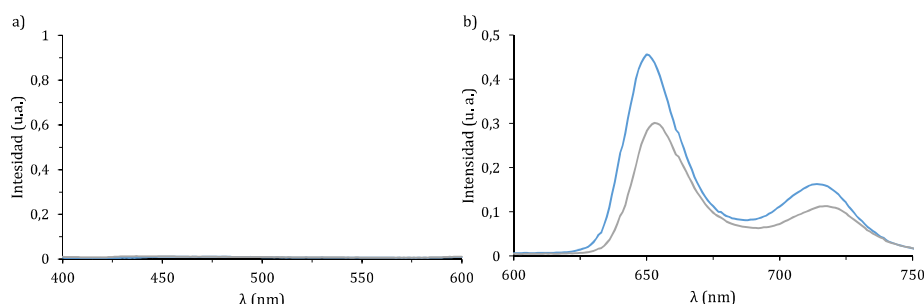


Figura 120. Espectro de emisión de fluorescencia de **95b** en la zona de emisión del BTA-Bipy (a) y en la zona de emisión de la porfirina (b) en cloroformo (azul) y heptano (gris), $\lambda_{exc} = 380$ nm O.A. = 0,2.

Para comprobar si existe dicha comunicación electrónica entre ambas unidades, se llevó a cabo un experimento de referencia utilizando el compuesto **96** y la porfirina **92b** (Figura 121). Cabe destacar que el compuesto **96** forma agregados supramoleculares en forma de fibras helicoidales en heptano y dicha estructura posee una banda característica de fluorescencia a 520nm.

El experimento de referencia llevado a cabo consiste en irradiar a 380 nm una disolución formada por una mezcla de **96:92b** (1:1). La Figura 121 muestra cómo se produce una desactivación de la banda característica de **96** en presencia de la porfirina **92b**, junto con las bandas de fluorescencia de la porfirina **92b**. Este experimento confirmaría un proceso de transferencia de energía o electrónica en el sistema **95a-b**.

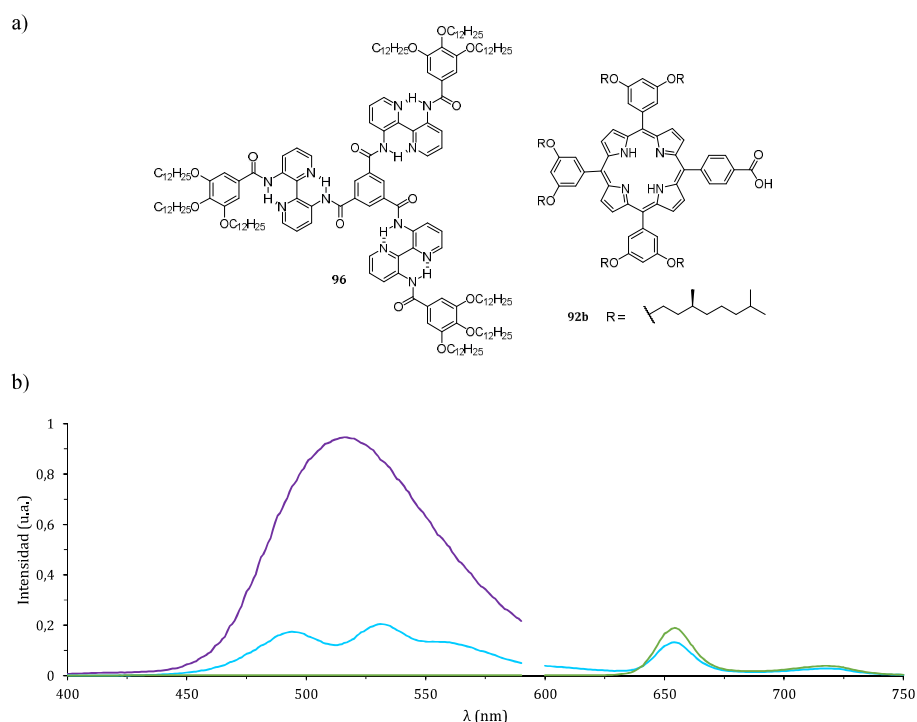


Figura 121. a) Estructura de los compuestos **96** y **92b**. B) Espectro de emisión para **96** (violeta), **92b** (verde) y la mezcla **96:92b** (1:1) (azul) en heptano. $\lambda_{exc} = 380 \text{ nm}$; O.A. = 0,2.

Tras estudiar la formación de nuestro agregado **95a-b** en disolución, pasamos a observar los agregados en estado sólido utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM).

Inicialmente se deposita una gota de una disolución del compuesto **95a** (1 mg/ml) en heptano sobre un porta metalizado previamente con oro. En la Figura 122 se muestra la imagen del agregado formado por **95a**, donde se observa la formación de fibras helicoidales muy largas, del orden de mm. Una ampliación de la zona central muestra como la helicidad de la fibra es en ambos sentidos, tal y como cabría esperar para un derivado aquiral.

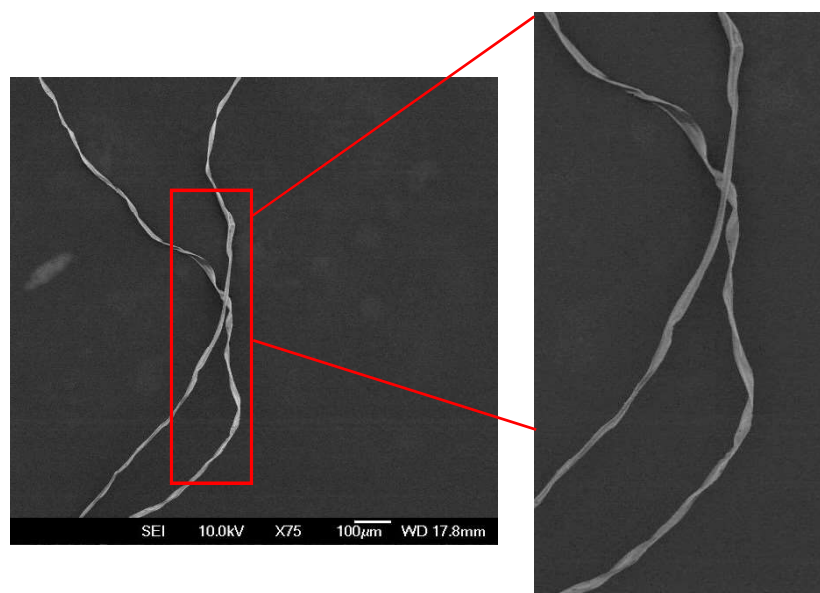


Figura 122. Imagen de SEM de **95a** (1mg/ml) depositado sobre oro en heptano (izquierda). Ampliación de la zona central de la figura a) (derecha)

Es interesante destacar la importancia de la obtención de este tipo de superhélices, ya que en la bibliografía únicamente encontramos la formación de estas estructuras a partir de sistemas biológicos. Uno de los ejemplos más recientes es el realizado por Dieter y colaboradores,⁹⁶ donde la formación de la superhélice se consigue a partir de un polipéptido constituido por 12 aminoácidos cuya secuencia peptídica es valina-alanina-leucina, tras un tratamiento de dos semanas a 37 °C y un pH de 7,2 (Figura 123a). La imagen de SEM muestra la superhélice cuyas características son: un diámetro de 13 µm, paso de hélice de 15 µm y tamaño en el orden de mm (Figura 123b).

96. M. Swiontek, Z. J. Kaminski, B. Kolesinska, D. Seebach, *Chem Biodivers*, **2016**, *13*, 1111-1117.

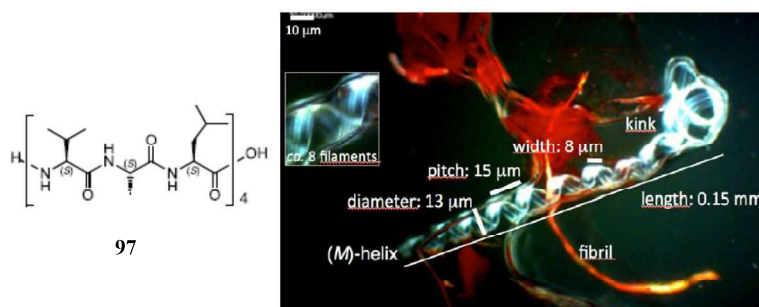


Figura 123. a) Estructura del polipéptido (V-A-L). b) Imagen de la hélice M formada por 97.

Este tipo de estructura fue encontrada para la molécula **95b** como se muestra en la imagen de SEM de la Figura 124. En nuestro caso, se forma una estructura de superhélice con una longitud de 150 μm, un diámetro de 10 μm y un paso de hélice de 20 μm.

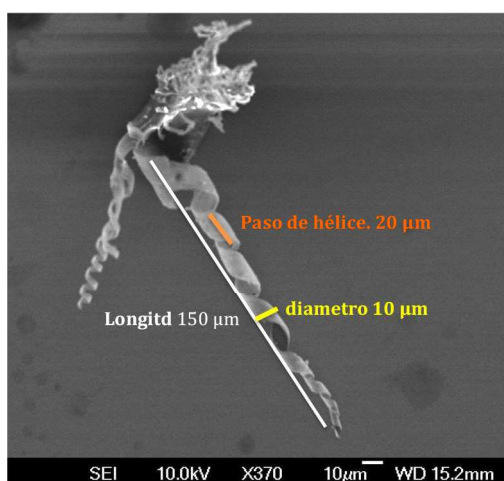
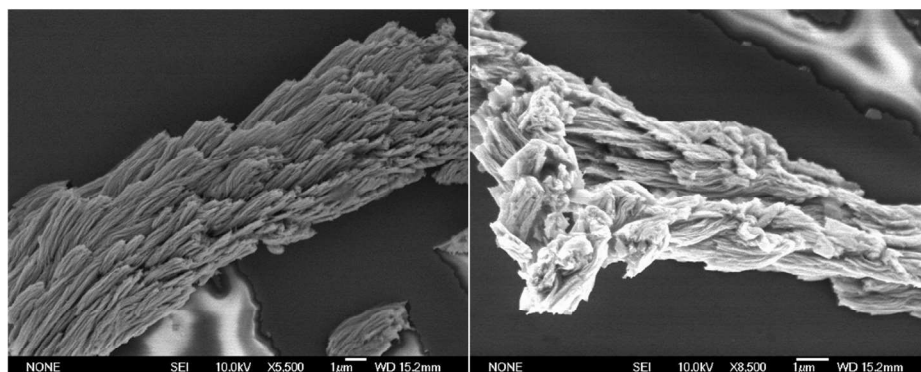


Figura 124. Imagen de SEM del compuesto **95b** (1 mg/ml) en heptano.

En los experimentos llevados a cabo por resonancia magnética nuclear de protón para este derivado se observó que, al aumentar la polaridad del disolvente, se favorecía la formación del agregado mediante interacciones de tipo π - π y van der Waals. Por ello, también quisimos confirmar esta hipótesis a través de SEM y observar la morfología de dicho agregado formado en estas condiciones. Para ello, se preparó una disolución del compuesto **95b** en una mezcla heptano:etanol (1:1) y se depositó sobre oro. La Figura 125 muestra la formación de los manojos de fibras, lo cual confirmaría que el aumento de la

polaridad del disolvente provoca un aumento del agregado favoreciendo las interacciones π - π y van der Waals.



*Figura 125. Imagen de SEM del compuesto **95b** (1 mg/ml) en heptano/EtOH (1:1) depositado sobre oro.*

Capítulo II. Conclusiones

6.4. Conclusiones

De los resultados expuestos en este último capítulo de la presente memoria se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Se han sintetizado dos moléculas discóticas basadas en benceno 1,3,5-tricarboxamida y 3,3-diamino-2,2-bipiridina, covalentemente unida a una molécula electroactiva como es la porfirina, funcionalizada con cadenas alifáticas aquirales y quirales.
- Se ha llevado a cabo un estudio del proceso de polimerización a través de varias técnicas espectroscópicas para los compuestos **95a-b**, siendo este de tipo isodésmico.
- Se ha observado que los agregados supramoleculares formados a partir de **95a-b** poseen una gran estabilidad térmica
- A través de microscopía electrónica de barrido se ha obtenido la formación de fibras helicoidales para el derivado **95a** y la formación de superhélices para el derivado quiral **95b**.

Capítulo II. Parte experimental

6.5. Parte experimental

6.5.1. Técnicas generales utilizadas

Espectroscopía infrarroja (IR): los espectros de IR se han registrado en un espectrofotómetro Bruker Tensor 27 equipado con un dispositivo ATR. Las señales están expresadas en unidades de número de ondas (cm^{-1}).

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear: los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C se han realizado en equipos Bruker Avance-300, Variant 400 y Bruker Avance 700 a 298 K utilizando disolventes parcialmente deuterados como referencia. Las constantes de acoplamiento (J) se expresan en Herzios (Hz) y se expresan según su multiplicidad de la siguiente forma: s = singlete, d = doblete, t = triplete, m = multiplete, dd = doble doblete, c = cuádruplete, q = quintuplete, br = señal ancha.

Espectrometría de masas: los espectros de masas han sido realizados en el servicio de espectrometría de masas de la Universidad Complutense de Madrid. Los espectros de masas han sido obtenidos por ionización por electrospray (ESI) en un espectrómetro de masas de trampa de iones Bruker (modelo Esquire-LC) o en un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo MALDI/TOF Bruker (modelo ULTRAFLEX). Las masas de alta resolución por ESI FTMS han sido realizadas en un espectrómetro Bruker APEX Q IV. Los espectros con la técnica MALDI-TOF se registraron utilizando como matriz ditranol.

UV-Vis: las medidas de UV-vis se han llevado a cabo con un espectrofotómetro UV-3600 Shimadzu ultraviolet–visible–NIR. Con cubetas de 1 cm o de 1 mm.

Dicroísmo circular (CD): las medidas de dicroísmo circular fueron realizadas con un espectrofotómetro Jasco J-815 CD. Las cubetas utilizadas para realizar las medidas son de dos tipos: 1 cm para los experimentos de temperatura, y para experimentos de sargentos y soldados y el resto de experimentos con cubetas de 1 mm.

Fluorescencia: las medidas de fluorescencia fueron realizadas con un espectrofotómetro Jasco J-815 CD ($\lambda_{\text{exc}} = 380 \text{ nm}$, absorción óptica 0,2 y cubeta 1 mm).

Microscopía electrónica de barrido SEM: las imágenes de SEM se llevaron a cabo en un microscopio JEOL JSM 6335F a 10kV. Las disoluciones se prepararon con una concentración de 1 mg/ml, se depositaron sobre un soporte de vidrio recubierto con una película de oro y se dejaron evaporar.

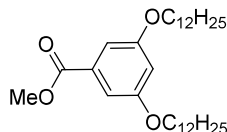
Dispersión dinámica de la luz (DLS): las medidas se realizaron en un equipo Malvern Instrument, utilizando cubetas de 1 cm y una concentración de $5 \cdot 10^{-6}$ M.

6.5.2. Síntesis

Condiciones generales de alquilación

A una disolución de carbonato potásico (5 eq, 29.7 mmol) en 2-butanona (50 mL) se añade 1,4,7,10,13,16-hexaoxociclooctadecano (18-crow-6) (0.2 eq, 1,2 mmol) y 3,5-dihidroxibenzoato de metilo (1 eq, 5.9 mmol), y la mezcla se deja bajo atmósfera de argon, a reflujo bajo durante 2 horas. A continuación, se añade el bromuro (**21**) o tosilato (**22**) (2.5 eq), manteniendo el reflujo durante 16h. Transcurrido este tiempo, se deja que la disolución alcance temperatura ambiente, se lava con agua (3x100mL) y se extrae con CH_2Cl_2 . Tras evaporar el disolvente a presión reducida, el residuo se purifica por cromatografía en gel de sílice utilizando como eluyente hexano: CHCl_3 (2:1).

3,5-Di(dodeciloxi)benzoato de metilo (**91a**)⁹⁷



El compuesto **91a** se obtiene como un sólido blanco con un rendimiento del 97% (7.8 g, 5.7 mmol).

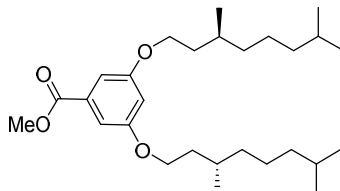
^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 7.15 (s, 2H), 6.63 (t, J = 2.3 Hz, 1H), 3.96 (t, J = 6.5 Hz, 4H), 3.90 (s, 3H), 1.82 – 1.70 (m, 4H), 1.48 – 1.16 (m, 36H), 0.92 – 0.80 (m, 6H).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 165.1, 145.1, 131.3, 105.1, 67.5, 51.6, 32.4, 28.6, 32.4, 22.5, 14.1.

EM m/z (ESI) $[\text{M}] = 504.41$ $[\text{M}]^+$

97. R. Balasaravanan, A. Siva, *New J. Chem.*, **2016**, 40, 5099-5106.

3,5-Di{[(S)-3,7-dimetiloctil]oxi}benzoato de metilo (91b)



El compuesto **91b** se obtuvo en forma de un aceite incoloro con un rendimiento del 95 % (2.5 g, 5.6 mmol).

^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 7.15 (s, 2H), 6.63 (t, J = 2.3 Hz, 1H), 4.02 (td, J = 6.4, 1.2 Hz, 4H), 3.95 (s, 3H), 1.94 – 1.71 (m, 2H), 1.68 – 1.51 (m, 4H), 1.59 – 1.03 (m, 6H), 0.90 (dd, J = 14.6, 6.4 Hz, 34H).

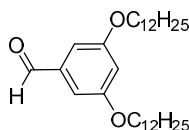
^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 164.5, 146.1, 131.5, 105.1, 67.5, 51.6, 32.4, 28.6, 27.5, 23.1.

EM m/z (ESI) = 448.36 $[\text{M}]^+$.

Condiciones generales de oxidación

A una disolución del ester **91a-b** (1 eq) en éter anhidro se adiciona gota a gota hidruro de litio y aluminio 1M en éter (5 eq, 5 mmol, 5 mL) bajo atmósfera inerte a 0 °C. La mezcla de reacción se deja que alcance temperatura ambiente bajo agitación vigorosa (2h). Transcurrido este tiempo, se adiciona isopropanol (15 mL) y HCl 1 M (20 mL), se extrae con CH_2Cl_2 (3x20) y el disolvente se elimina a presión reducida. El alcohol obtenido se oxida *in situ* con dicromato de piridina (3 eq, 3 mmol) en CH_2Cl_2 a 40 °C durante 16 horas. El crudo de reacción se purifica mediante columna cromatográfica de gel de sílice utilizando como eluyente hexano: CH_2Cl_2 (3:1).

3,5-Di(dodeciloxi)benzaldehído (86a)⁹⁴



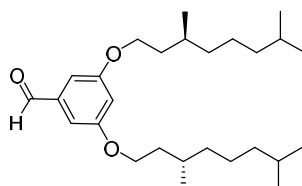
El compuesto **86a** se obtiene como sólido blanco con un rendimiento del 97% (0.57 g, 0.97 mmol).

^1H -RMN (CDCl_3 , 200 MHz) δ = 9.89 (s, 1H), 6.98 (d, J = 2.3 Hz, 2H), 6.69 (t, J = 2.3 Hz, 1H), 3.98 (t, J = 6.5 Hz, 4H), 1.78 (p, J = 6.6 Hz, 4H), 1.50 – 1.17 (m, 36H), 0.95 – 0.80 (m, 6H).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz) δ = 192.1, 147.1, 131.3, 105.1, 67.5, 33.4, 28.4, 32.4, 22.3, 14.4.

EM m/z (ESI) = 588.16 $[\text{M}]^+$

3,5- Di{[(*S*)-3,7-dimetilooctil]oxi}benzaldehído (86b)



El compuesto **86b** se obtiene como un aceite transparente con un rendimiento del 96% (0.41 mg, 0.96 mmol).

^1H -RMN (CDCl_3 , 200 MHz): δ = 9.89 (s, 1H), 6.99 (d, J = 2.3 Hz, 2H), 6.69 (t, J = 2.3 Hz, 1H), 4.02 (td, J = 6.4, 1.2 Hz, 4H), 1.94 – 1.71 (m, 2H), 1.68 – 1.51 (m, 4H), 1.59 – 1.03 (m, 12H), 0.90 (dd, J = 14.6, 6.4 Hz, 28H).

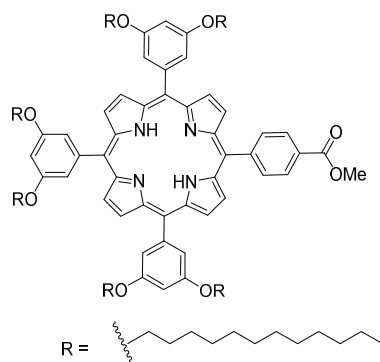
^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 192.4, 148.1, 133.3, 106.1, 67.2, 33.4, 32.4, 27.4, 22.3.

EM m/z (ESI) = 418.34 $[\text{M}]^+$.

Condiciones generales para la formación de la porfirina

A una disolución del aldehído previamente sintetizado (**86a-b**) (3eq, 2.21 mmol), 4-formilbenzoato de metilo (1 eq, 0.74 mmol) y pirrol (4 eq, 2.96 mmol, 200 μL), previamente destilado, en CH_2Cl_2 (350 mL) y desoxigenada durante 1 h, se le añade TFA (0.3 mL). La mezcla de reacción se deja agitando a temperatura ambiente y bajo atmosfera inerte durante 16 h tapada de la luz. Transcurrido este tiempo, se añade cloranilo (1 eq, 0.74 mmol) y se calienta a reflujo. Después de 2 h se elimina el disolvente a presión reducida. El crudo se purifica mediante cromatografía en gel de sílice utilizando como eluyente hexano: CH_2Cl_2 (2:1).

5,10,15-Tris-meso-[3,5-di(dodeciloxi)fenil]-20-meso-(4-metoxycarbonil fenil) porfirina (85a)



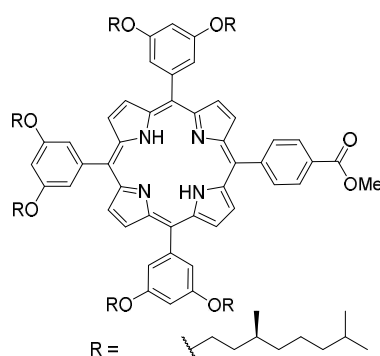
El compuesto **85a** se obtiene como un aceite morado con un rendimiento del 20% (0.27 g, 0.16 mmol).

^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 9.09-8.96 (m, 6H), 8.79 (d, J = 6.0 Hz, 2H), 8.53 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 8.35 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.37 (d, J = 2.2 Hz, 6H), 6.89 (s, 3H), 4.15-4.08 (m, 15H), 1.84 (d, J = 7.1 Hz, 12H), 1.23 (s, 108H), 0.97 – 0.78 (m, 18H) -2,78 (s, 2H).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 167.4, 148.1, 147.8, 147.3, 146.8, 142.1, 135.2, 134.3, 133.6, 132.1, 130.9, 129.8, 129.5, 128.9, 127.1, 126.1, 122.3, 121.9, 120.1, 53.3, 33.4, 32.4, 27.4, 22.3, 13.9.

EM m/z (MALDI-TOF) = 1777.35 $[\text{M}]^+$.

5,10,15-Tris-meso-{3,5-di[(S)-3,7-(dimetiloctil)oxi]fenil}20-meso-(4-metoxycarbonilfenil) porfirina (85b).



El compuesto **85b** se obtiene como un aceite morado con un rendimiento del 20% (0.23 g, 0.16 mmol).

^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 9,02-8,95 (m, 6H), 8,76 (d, J = 4.9 Hz, 2H), 8,48 – 8,26 (m, 4H), 7,37 (d, J = 2.2 Hz, 6H), 6,89 (d, J = 2.1 Hz, 3H), 4,25 – 4,05 (m, 15H), 1,92 – 0,65 (m, 114H) -2,75 (s, 2H).

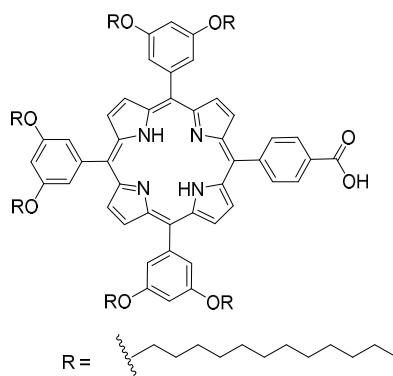
^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 168,1, 149,1, 147,8, 147,2 146,8, 142,1, 135,2, 135,1, 134,6, 133,1, 131,9, 129,3, 128,2, 127,5, 127,1, 126,5, 126,1, 122,3, 121,9, 120,1, 60,3, 34,3, 28,2, 23,4, 14,1.

EM m/z (MALDI-TOF) = 1610.16 $[\text{M}]^+$.

Condiciones generales para la reacción de hidrólisis

A una disolución de **85a-b** (1 eq) en THF (10 mL) se añade KOH 1 M (10 eq) y se deja a reflujo durante 16 h. Transcurrido este tiempo, se neutraliza con HCl al 35% y se extrae con CH_2Cl_2 (3x20mL). Tras evaporar el disolvente a presión reducida, el residuo se purifica por cromatografía en gel de sílice utilizando como eluyente CH_2Cl_2 :MeOH (20:1).

5,10,15-Tris-meso-[3,5-di(dodecil)oxifenil]-20-meso-(4-carboxifenil) porfirina (**92a**).



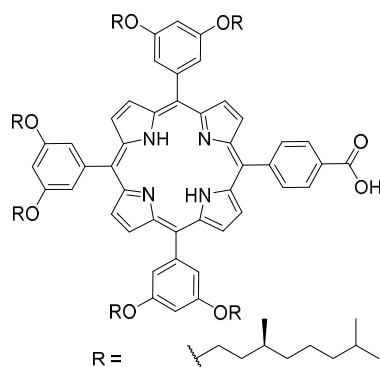
El compuesto **92a** se obtiene como un aceite morado con un rendimiento del 99% (0.17 g, 0.99 mmol).

^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 9.02 – 8.93 (m, 6H), 8.79 (d, J = 4.8 Hz, 2H), 8.53 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.35 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.37 (d, J = 2.2 Hz, 6H), 6.89 (s, 3H), 4.11 (t, J = 6.6 Hz, 12H), 1.84 (d, J = 7.3 Hz, 12H), 1.23 (s, 108H), 0.98 – 0.70 (m, 18H), -2,81 (s, 2H).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 170,2, 150,3, 148,8, 147,3, 146,8, 142,1, 135,2, 134,3, 133,6, 131,9, 130,4, 129,8, 129,2, 128,9, 127,6, 126,1, 122,3, 121,9, 120,1, 33,4, 33,1, 30,4, 22,3, 13,5.

EM m/z (MALDI-TOF) = 1763.45 [M]⁺.

5,10,15-Tris-meso-{3,5-di[(S)-3,7-(dimetiloctil)oxi]fenil}-20-meso-(4-carboxifenil) porfirina (92b).



El compuesto **92b** se obtiene como un aceite morado con un rendimiento del 99% (0.15 g, 0.99 mmol).

¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ = 9.01 – 8.95 (m, 6H), 8.79 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H), 8.52 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.34 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.38 (d, *J* = 2.1 Hz, 6H), 6.89 (t, *J* = 2.3 Hz, 3H), 4.23 – 4.07 (m, 12H), 1.92 (td, *J* = 11.7, 9.7, 5.0 Hz, 12H), 1.79 – 1.59 (m, 12H), 1.50-1.05 (m, 36H), 0.95 (d, *J* = 6.4 Hz, 36H), 0.84 (d, *J* = 6.4 Hz, 18H) -2.82 (s, 2H).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz): δ = 170.1, 149.1, 147.8, 147.2 146.8, 142.1, 135.2, 135.1, 134.6, 133.1, 132.9, 130.3.3, 128.2, 127.5, 127.1, 126.5, 126.1, 122.3, 121.7, 120.5, 34.3, 28.2, 23.4, 14.0.

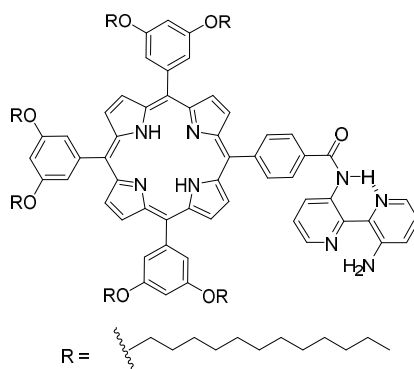
EM m/z (MALDI-TOF) = 1586.15 [M]⁺.

Condiciones generales de amidación

A una disolución del ácido de porfirina (**92a-b**) (1 eq, 0.03 mmol) en CH₂Cl₂ anhidro se añade cloruro de oxalilo (4 eq, 0.13 mmol) y una gota de DMF bajo atmósfera inerte. La mezcla de reacción se deja en agitación durante 2h. Pasado este tiempo, se elimina el disolvente a presión reducida, y se pone a vacío durante 2h. A continuación, el cloruro de ácido se disuelve en CH₂Cl₂ anhidro (10 mL) y se añade gota a gota sobre una disolución de 3,3-diamino-2,2-bipiridina (2.5 eq, 0.08 mmol) y trietilamina (2.5 eq, 0.08 mmol) en CH₂Cl₂ anhidro a 0 °C y bajo atmosfera inerte. La mezcla de reacción se deja que alcance temperatura ambiente y se mantiene tapada de la luz durante 16 h. Se

elimina el disolvente a presión reducida y el crudo se purifica por cromatografía en gel de sílice utilizando como eluyente CH_2Cl_2 :hexano (10:1).

Bipy-Porfirina 93a



El compuesto **93a** se obtiene como un aceite morado con un rendimiento del 62% (0.04 g, 0.02 mmol).

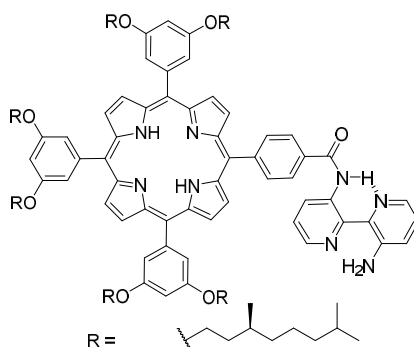
^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 9.48 (dd, J = 8.4, 1.6 Hz, 1H), 9.04 – 8.92 (m, 6H), 8.84 (d, J = 4.9 Hz, 2H), 8.52 – 8.33 (m, 5H), 8.18 (t, J = 3.0 Hz, 1H), 7.49 – 7.34 (m, 7H), 7.21 – 7.14 (m, 2H), 6.89 (s, 3H), 6.68 (s, 2H), 4.11 (t, J = 6.6 Hz, 12H), 1.84 (d, J = 7.3 Hz, 12H), 1.23 (s, 108H), 0.98 – 0.70 (m, 18H) -2.83 (s, 2H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 165.5, 158.2, 143.6, 142.7, 141.3, 134.2, 132.1, 127.6, 124.8, 123.4, 77.2, 76.8, 68.4, 31.9, 30.7, 30.2, 29.9, 29.7, 29.6, 26.7, 25.3, 22.6, 14.2.

EM m/z (MALDI-TOF) = 1931.41 $[\text{M}]^+$.

FTIR = 3319, 2954, 2925, 2860, 1680 cm^{-1} .

Bipy-Porfirina 93b



El compuesto **93b** se obtiene como un aceite morado con un rendimiento del 62% (0,035 g, 0,02 mmol).

^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 9.48 (dd, J = 8.4, 1.6 Hz, 1H), 9.04 – 8.92 (m, 6H), 8.84 (d, J = 4.9 Hz, 2H), 8.52 – 8.33 (m, 5H), 8.18 (t, J = 3.0 Hz, 1H), 7.49 – 7.34 (m, 7H), 7.21 – 7.14 (m, 2H), 6.89 (s, 3H), 6.68 (s, 2H), 4.23 – 4.07 (m, 12H), 1.92 (td, J = 11.7, 9.7, 5.0 Hz, 12H), 1.79 – 1.59 (m, 12H), 1.50-1.05 (m, 36H), 0.95 (d, J = 6.4 Hz, 36H), 0.84 (d, J = 6.4 Hz, 18H) -2.82 (s, 2H).

^{13}C RMN (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 163.1, 157.5, 142.6, 140.5, 134.5, 132.1, 125.8, 124.8, 124.4, 120.1, 77.2, 76.8, 68.4, 67.2, 66.8, 66.3, 31.8, 29.6, 26.1, 26.0, 24.5, 24.4, 23.5, 22.5, 13.2.

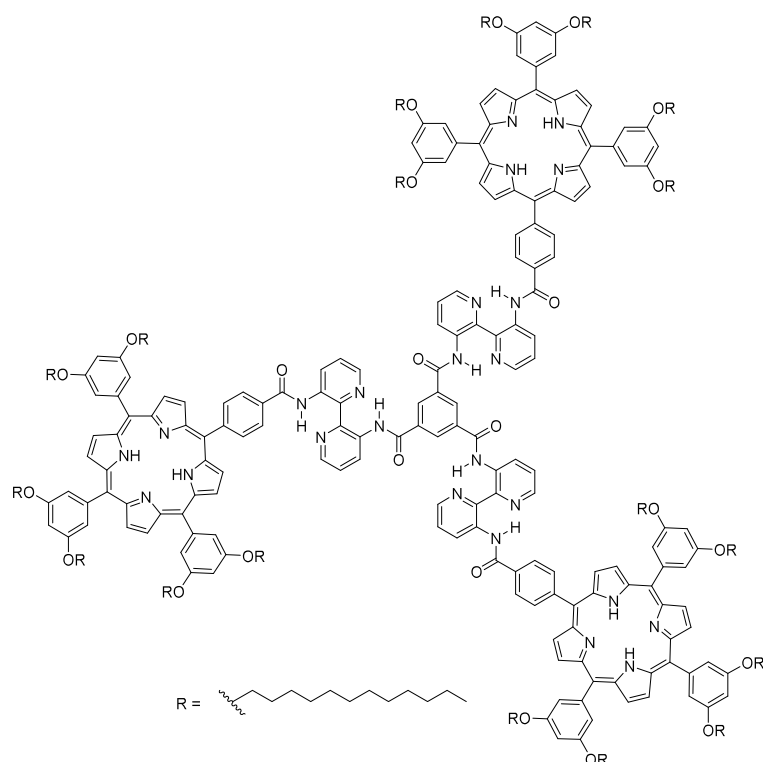
EM m/z (MALDI-TOF) = 1763.22 $[\text{M}]^+$.

FTIR = 3320, 2953, 2924, 2859, 1675 cm^{-1} .

Condiciones generales reacción de la triple amidación

A una disolución del derivado de amina (**93a-b**) (3 eq, 0.09 mmol) y TEA (3 eq, 0.09 mmol) en CH_2Cl_2 (5 mL) anhidro se añade una disolución de tricloruro de 1,3,5-benzoilo (1 eq, 0.03 mmol) en CH_2Cl_2 anhidro (2mL) a 0 °C y bajo atmosfera inerte. La mezcla de reacción se deja que alcance temperatura ambiente y se mantiene tapada de la luz durante 16 h. Se elimina el disolvente a presión reducida y el crudo se purifica por cromatografía en gel de sílice utilizando como eluyente CH_2Cl_2 :hexano (50:1).

***N, N', N''*-Tris{[3(3'-5,10,15-Tris-meso-(3,5-dodeciloxifenil)-20-meso-(4-benzoilamino)porfirin-2,2'-bipiridil]}benceno-1,3,5-tricarbamida (95a)**



El compuesto **95a** se obtiene como un aceite morado con un rendimiento del 30% (0.026 g, 0.004 mmol).

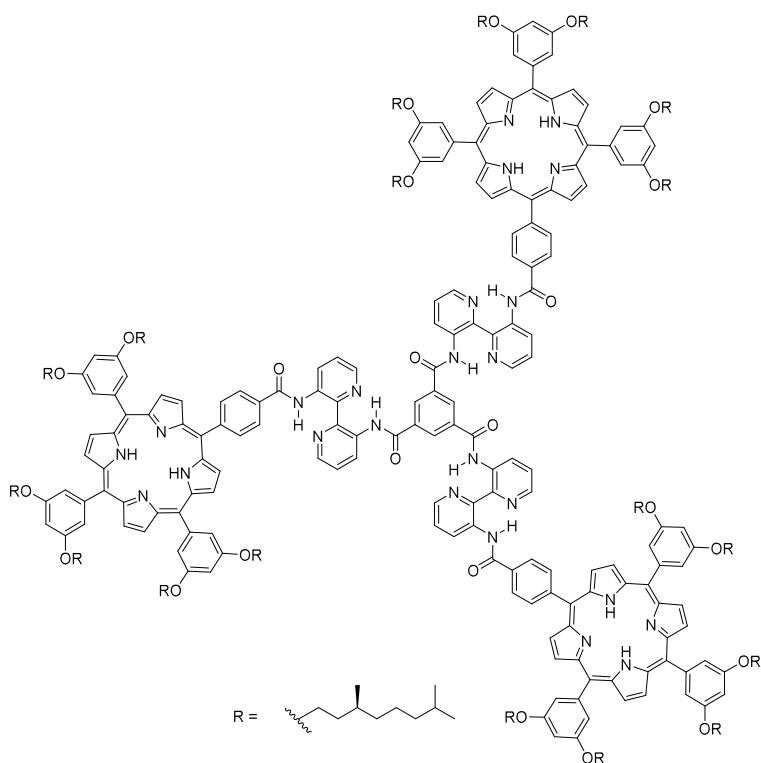
^1H RMN (CDCl_3 , 700 MHz): δ = 15.76 (s, 3H), 15.23 (s, 3H), 9.80 – 9.69 (m, 6H), 9.43 (s, 3H), 9.23 (s, 3H), 9.06-9.03 (m, 18H), 8.90 (d, J = 4.7 Hz, 6H), 8.70 (s, 3H), 8.52 (dt, J = 55.3, 7.0 Hz, 12H), 7.70 (ddd, J = 48.1, 8.5, 4.7 Hz, 6H), 7.42 (d, J = 5.3 Hz, 18H), 6.93 (s, 9H), 4.15 (t, J = 6.9 Hz, 36H), 1.89 (qq, J = 10.3, 6.6 Hz, 36H), 1.53 (dq, J = 15.1, 7.8, 6.2 Hz, 36H), 1.44 – 1.01 (m, 144H), 0.88 (ddt, J = 25.1, 17.6, 8.6 Hz, 54H), -2.76 (s, 6H).

^{13}C RMN (CDCl_3 , 175 MHz) δ : 166.5, 164.2, 158.2, 141.6, 140.7, 134.5, 130.1, 125.8, 124.8, 124.4, 114.42, 100.9, 77.2, 77.0, 76.8, 68.4, 31.9, 30.7, 30.2, 29.9, 29.7, 29.6, 29.4, 29.2, 28.9, 26.7, 26.1, 25.3, 22.6, 14.2 ppm.

EM m/z (MALDI-TOF) = 5956.17 $[\text{M}]^+$.

FTIR = 3322, 2955, 2927, 2854, 1732, 1675 cm^{-1}

***N*, *N'*, *N''*-Tris{[3(3'-5,10,15-tris-meso-(3,5-di(((*S*)-3,7-dimetiloctiloxo fenil)-20-meso-(4-benzoilamino)porfirin-2,2'-bipiridil]}benceno-1,3,5-tricarbamida (95b)**



El compuesto **95b** se obtiene como un aceite morado con un rendimiento del 10% (0,016 g, 0,003 mmol).

^1H RMN (CDCl_3 , 700 MHz): δ = 15.71 (s, 3H), 15.16 (s, 3H), 9.80 – 9.69 (m, 6H), 9.43 (s, Hz, 3H), 9.19 (s, 3H), 9.06-9.03 (m, 18H), 8.86 (d, J = 4.7 Hz, 6H), 8.70 (s, 3H), 8.52 (d, J = 7.2 Hz, 6H), 8.45 (d, J = 7.2 Hz, 6H), 7.70 (ddd, J = 48.1, 8.5, 4.7 Hz, 6H), 7.39 (d, J = 5.3 Hz, 18H), 6.93 (s, 9H), 4.15 (t, J = 6.9 Hz, 36H), 2.39 – 2.15 (m, 36H), 2.07 – 1.83 (m, 18H), 1.56-1.25 (m, 126H), 0.96 (d, J = 6.0 Hz, 54H), 0.85 (dd, J = 14.1, 6.8 Hz, 108H), -2.76 (s, 6H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 175 MHz): δ = 165.8, 164.3, 158.5, 141.6, 140.7, 134.5, 130.1, 125.8, 124.8, 124.4, 120.1, 114.4, 100.9, 77.2, 77.0, 76.8, 68.4, 67.2, 66.8, 66.3, 31.8, 29.6, 26.1, 26.0, 24.5, 24.4, 24.0, 22.5, 13.4.

EM m/z (MALDI-TOF) = 5445.95 $[\text{M}]^+$.

FTIR = 3321, 2956, 2920, 282, 1740, 1676 cm^{-1} .

Bibliografia

7. Bibliografia

- [1] a) C. Sagan, *Cosmos, Planeta*, **1980**. b) M. Allen, "A novel view of global warming", *Nature*, **2005**, *433*, 198-198.
- [2] P. N. Pearson, M. R. Palmer, "Atmospheric carbon dioxide concentrations over the past 60 million years", *Nature*, **2000**, *406*, 695-699.
- [3] J. A. Bassham, A. A. Benson, M. Calvin, "The Path of Carbon in Photosynthesis", *J. Biol. Chem.*, **1950**, *185*, 781-787.
- [4] B. C. Thompson, J. M. J. Fréchet, "Polymer-fullerene composite solar cells", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 58-77.
- [5] A. Nitzan, M. A. Ratner, "Electron Transport in Molecular Wire Junctions", *Science*, **2003**, *300*, 1384-1389.
- [6] W. B. Davis, W. A. Svec, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, "Molecular-wire behaviour in *p*-phenylenevinylene oligomers", *Nature* **1998**, *396*, 60-63.
- [7] K. A. Mazzio, C. K. Luscombe, "The future of organic photovoltaics", *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 78-90.
- [8] F. C. Grozeman, Y. A. Berlin, L. D. A. Siebbeles, "Mechanism of Charge Migration through DNA: Molecular Wire Behavior, Single-Step Tunneling or Hopping?", *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 10903-10909.
- [9] D. M. Guldi, B. M. Illescas, C. M. Atienza, M. Wielopolski, N. Martin, "Fullerene for organic electronics", *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1587-1597.
- [10] H. A. Kramers, "L'interaction Entre les Atomes Magnétogènes dans un Cristal Paramagnétique", *Physica*, **1934**, *1*, 182-192.
- [11] a) P. W. Anderson, "Theory of Superexchange Interaction", *Phys. Rev.* **1950**, *79*, 350-356; b) P. W. Anderson, "New Approach to the Theory of Superexchange Interactions", *Phys. Rev.* **1959**, *115*, 2-13.
- [12] J. Jortner, M. Bixon, T. Langenbacher, M. E. Michel-Beyerle, "Charge transfer and transport in DNA", *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1998**, *95*, 12759-12765.
- [13] M. Mayor, H. B. Weber, "Statistical Analysis of Single-Molecule Junctions", *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, *43*, 2882-2884.

- [14] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, "Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy", *Phys. Rev. Lett.*, **1982**, 49, 57-61.
- [15] Z. Cai, W. Y. Lo, T. Zheng, L. Li, N. Zhang, Y. Hu, L. Yu, "Exceptional Single-Molecule Transport Properties of Ladder-Type Heteroacene Molecular Wires", *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 10630-10635.
- [16] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, "C60: Buckminsterfullerene", *Nature*, **1985**, 318, 162-163.
- [17] H. W. Kroto, "The stability of the fullerenes C_n , with $n = 24, 28, 32, 36, 50, 60$ and 70 ", *Nature* **1987**, 329, 529-531.
- [18] a) Q. Xie, E. Pérez-Cordero, L. Echegoyen, "Electrochemical detection of C606- and C706-: Enhanced stability of fullerides in solution", *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 3978-3980; b) N. Martín, L. Sánchez, B. Illescas, I. Pérez, "C₆₀-Based Electroactive Organofullerenes", *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 2527-2548.
- [19] a) *Fullerenes. Chemistry and reactions*, (Ed. A. Hirsch and M. Brettreich), Wiley-VCH, **2005**; b) D. M. Guldi, N. Martín, *Fullerenes: From Synthesis to Optoelectronic Properties*, Springer, **2002**.
- [20] a) S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, **1991**, 354, 56-58. b) S. Iijima, T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter" *Nature* **1993**, 363, 603-605; c) D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vázquez, "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls", *Nature* **1993**, 363, 605-607.
- [21] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, "Chemistry of Carbon Nanotube", *Chem. Rev.*, **2006**, 106, 1105-1136.
- [22] a) J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, "Functionalization of Carbon Nanotubes by Electrochemical Reduction of Aryl Diazonium Salts: A Bucky Paper Electrode", *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 6536-6542. b) K. Kamaras, M. E. Itkis, H. Hu, B. Zhao, R. C. Haddon, "Covalent Bond Formation to a Carbon Nanotube Metal", *Science*, **2003**, 301, 1501. c) M. Holzinger, O. Vostrovsky, A. Hirsch, F. Hennrich, M. Kappes, R. Weiss, F. Jellen, "Sidewall Functionalization of Carbon Nanotubes", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 4002-4005. d) L. Rodriguez-Perez, R. García, M. A. Herranz, N. Martín, "Modified

- SWCNTs with Amphoteric Redox and Solubilizing Properties” *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 7278-7288.
- [23] a) R. J. Chen, Y. Zhang, D. Wang, H. Dai, “Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes for Protein Immobilization”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 3838-3839. b) C. Romero-Nieto, R. García, M.A. Herranz, L. Rodríguez-Pérez, M. Sánchez-Navarro, J. Rojo, N. Martín, D.M. Guldi, “Stable Electron Donor–Acceptor Nanohybrids by Interfacing n-Type TCAQ with p-Type Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 10216-10220.
- [24] A. de Juan, Y. Pouillon, L. Ruiz-González, A. Torres-Pardo, S. Casado, N. Martín, Á. Rubio, E. M. Pérez, “Mechanically Interlocked Single-Wall Carbon Nanotubes”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 5394-5400.
- [25] J. L. Sessler, E. Karnas, E. Sedenberg, "Porphyrins and Expanded Porphyrins as Receptors" *Supramol. Chem.* (Eds.: J. W. Steed, P. A. Gale), John Wiley & Sons, Ltd, **2012**.
- [26] a) S. I. Yang, J. Seth, J.-P. Strachan, S. Gentemann, D. Kim, D. Holten, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, “Effects of metal substitution on third-order optical non-linearity of porphyrin macrocycle”, *J. Porphyrins phthalocyanines*, **1999**, *3*, 81-86; b) J. H. Fuhrhop, D. Mauzerall, “One-electron oxidation of metalloporphyrins”, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 4174-4181. c) L. Moreira, J. Calbo, B. M. Illescas, J. Arago, I. Nierengarten, B. Delavaux-Nicot, E. Orti, N. Martín, J. F. Nierengarten, “Metal-atom impact on the self-assembly of cup-and-ball metalloporphyrin-fullerene conjugates”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 1255-1260.
- [27] P. D. Rao, S. Dhanalekshmi, B. J. Littler, J. S. Lindsey, “Rational Syntheses of Porphyrins Bearing up to Four Different Meso Substituents”, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 7323-7344.
- [28] a) A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, “A simplified synthesis for meso-tetraphenylporphine”, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 476. b) J. S. Lindsey, H. C. Hsu, I. C. Schreiman, “Synthesis of tetraphenylporphyrins under very mild conditions”, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, *27*, 4969-4970. c) J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, “Rothmund and Adler-

- Longo reactions revisited: synthesis of tetraphenylporphyrins under equilibrium conditions”, *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 827-836.
- [29] a) M. O. Senge, “Stirring the porphyrin alphabet soup-functionalization reactions for porphyrins”, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 1943-1960. b) B. M. J. M. Suijkerbuijk, R. J. M. Klein Gebbink, “Synthesis and Photophysical Characterization of Porphyrin, Chlorin and Bacteriochlorin Molecules Bearing Tethers for Surface Attachment”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 7396-7421.
- [30] S. Lindsey, “Synthetic Routes to meso-Patterned Porphyrins”, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, 43, 300-311.
- [31] a) Y. Yamashita, Y. Kobayashi, T. Miyashi, “p-Quinodimethane Analogues of Tetrathiafulvalene”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1989**, 28, 1052-1053. b) M. R. Bryce, A. J. Moore, D. Lacey, A. S. Dhindsa, A. Robert, “Unsymmetrical and highly-conjugated tetrathiafulvalene and selenatrithiafulvalene derivatives: synthesis and reactions of novel heterocyclic Wittig-Horner reagents”, *Chem. Commun.*, **1990**, 6, 470-472.
- [32] F. G. Brunetti, J. L. López, C. Atienza, N. Martín, “ π -Extended TTF: a versatile molecule for organic electronics”, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 4188-4205.
- [33] a) N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, E. Ortí, P. M. Viruela, R. Viruela, “Properties, and Theoretical Characterization of Largely π -Extended Tetrathiafulvalene Derivatives with Quinonoid Structures”, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 1268-1279, b) D. M. Guldi, L. Sánchez, N. Martín, “Formation and Characterization of the π -Radical Cation and Dication of π -Extended Tetrathiafulvalene Materials”, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 7139-7144. c) J. L. Segura, N. Martín, “New Concepts in Tetrathiafulvalene Chemistry”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 1372-1409
- [34] E. A. Weiss, M. J. Ahrens, L. E. Sinks, A. V. Gusev, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, “Making a Molecular Wire: Charge and Spin Transport through *para*-Phenylene Oligomers”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 5577-5584.
- [35] A. M. Scott, T. Miura, A. B. Ricks, Z. E. X. Dance, E. M. Giacobbe, M. T. Colvin, M. R. Wasielewski, “Spin-Selective Charge Transport Pathways through *p*-Oligophenylene-Linked

- Donor–Bridge–Acceptor Molecules”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 17655-17666.
- [36] J. Sukegawa, C. Schubert, X. Z. Zhu, H. Tsuji, D. M. Guldi, E. Nakamura, “Electron transfer through rigid organic molecular wires enhanced by electronic and electron–vibration coupling”, *Nat. Chem.*, **2014**, *6*, 899-905.
- [37] a) G. De la Torre, F. Giacalone, J. L. Segura, N. Martín, D. M. Guldi, “Electronic Communication through π -Conjugated Wires in Covalently Linked Porphyrin/C₆₀ Ensembles”, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 1267-1280. b) F. Giacalone, J. L. Segura, N. Martín, D. M. Guldi, “Exceptionally Small Attenuation Factors in Molecular Wires” *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5340-5341.
- [38] F. Giacalone, J. L. Segura, N. Martín, J. Ramey, D. M. Guldi, “Probing Molecular Wires: Synthesis, Structural, and Electronic Study of Donor–Acceptor Assemblies Exhibiting Long-Range Electron Transfer”, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 4819-4834.
- [39] a) C. Atienza, N. Martín, M. Wielopolski, N. Haworth, T. Clark, D. M. Guldi, “Tuning electron transfer through *p*-phenyleneethynylene molecular wires”, *Chem. Commun.* **2006**, 3202-3204. b) M. Wielopolski, C. Atienza, T. Clark, D. M. Guldi, N. Martín, “*p*-Phenyleneethynylene Molecular Wires: Influence of Structure on Photoinduced Electron-Transfer Properties”, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 6379 -6390.
- [40] A. Molina-Ontoria, G. Fernández, M. Wielopolski, C. Atienza, L. Sánchez, A. Gouloumis, T. Clark, N. Martín, D. M. Guldi, “Self-Association and Electron Transfer in Donor–Acceptor Dyads Connected by meta-Substituted Oligomers”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 12218-12229.
- [41] C. Atienza-Castellanos, M. Wielopolski, D. M. Guldi, C. van der Pol, M. R. Bryce, S. Filippone, N. Martín, “Determination of the attenuation factor in fluorene-based molecular wires”, *Chem. Commun.*, **2007**, 5164-5166.
- [42] M. Wielopolski, J. Santos, B. M. Illescas, A. Ortiz, B. Insuasty, T. Bauer, T. Clark, D. M. Guldi, N. Martín, “Vinyl spacers-tuning electron transfer through fluorene-based molecular wires”, *Energy & Environ. Sci.*, **2011**, *4*, 765-771.
- [43] a) S. Wolfrum, J. R. Pinzon, A. Molina-Ontoria, A. Gouloumis, N. Martín, L. Echegoyen, D. M. Guldi, “Utilization of Sc₃N@C₈₀ in

- long-range charge transfer reactions”, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 2270-2272. b) A. Molina-Ontoria, M. Wielopolski, J. Gebhardt, A. Gouloumis, T. Clark, D. M. Guldi, N. Martín, “[2,2’]Paracyclophane-Based π -Conjugated Molecular Wires Reveal Molecular-Junction Behavior”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 2370-2373. c) M. Wielopolski, A. Molina-Ontoria, C. Schubert, J. T. Margraf, E. Krokos, J. Kirschner, A. Gouloumis, T. Clark, D. M. Guldi, N. Martín, “Through-Space and Through-Bond π - π -Coupling in [2,2’]-Paracyclophane-oligophenylenevinylene Molecular Wires”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 10372-10381. d) J. L. Zafra, A. Molina-Ontoria, P. Mayorga-Burrezo, M. Peña-Alvarez, M. Samoc, J. Szeremeta, F. J. Ramírez, M. D. Lovander, C. J. Droske, T. M. Pappenfus, L. Echegoyen, J. T. López Navarrete, N. Martín, J. Casado, “Fingerprints of Through-Bond and Through-Space Exciton and Charge π -Electron Delocalization in Linearly Extended [2.2]Paracyclophanes”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 3095-3105.
- [44] M. Nishimura, B. Chance, “On the mechanism of chlorophyll-cytochrome interaction: the temperature insensitivity of light-induced cytochrome oxidation in chromatium”, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, **1960**, 46, 19-24.
- [45] J. L. Sessler, B. Wang, A. Harriman, “Long-range photoinduced electron transfer in an associated but non-covalently linked photosynthetic model system”, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 10418-10419.
- [46] P. J. de Rege, S. A. Williams, M. J. Therien, “Hydrogen-bonding Control of Molecular Aggregation: Self-complementary Subunits lead to Rod-shaped Structures in the Solid State”, *Science*, **1995**, 269, 1409-1413.
- [47] L. Sánchez, M. Sierra, N. Martín, A. J. Myles, T. J. Dale, J. Rebek, Jr., W. Seitz, D. M. Guldi, “Exceptionally Strong Electronic Communication through Hydrogen Bonds in Porphyrin- C_{60} Pairs”, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 4637-4641.
- [48] F. Wessendorf, J.-F. Gnichwitz, G. H. Sarova, K. Hager, U. Hartnagel, D. M. Guldi, A. Hirsch, “Implementation of a Hamilton-Receptor-Based Hydrogen-Bonding Motif toward a New Electron Donor-Acceptor Prototype: Electron versus Energy Transfer”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 16057-16067.

- [49] F. Wessendorf, B. Grimm, D. M. Guldi, A. Hirsch, "Pairing Fullerenes and Porphyrins: Supramolecular Wires That Exhibit Charge Transfer Activity", *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 10786-10795.
- [50] F. D'Souza, P. M. Smith, M. E. Zandler, A. L. McCarty, M. Itou, Y. Araki, O. Ito, "Electron Transfer in a Supramolecular Triad Composed of Boron Dipyrin, Zinc Porphyrin, and Fullerene: A Model for the Photosynthetic Antenna-Reaction Center Complex", *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 7898-1907.
- [51] a) H. Isla, M. Gallego, E. M. Pérez, R. Viruela, E. Ortí, N. Martín, "A Bis-exTTF Macrocyclic Receptor That Associates C₆₀ with Micromolar Affinity", *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 1772-1773. b) B. Grimm, H. Isla, E. M. Peréz, N. Martín, D. M. Guldi, "Balancing binding strength and charge transfer lifetime in supramolecular associates of fullerenes", *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 7449-7451.
- [52] E. M. Pérez, L. Sánchez, G. Fernández, N. Martín, "exTTF as a Building Block for Fullerene Receptors. Unexpected Solvent-Dependent Positive Homotropic Cooperativity", *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 7172-7173.
- [53] R. Chitta, A. S. D. Sandanayaka, A. L. Schumacher, L. D'Souza, Y. Araki, O. Ito, F. D'Souza, "Donor-Acceptor Nanohybrids of Zinc Naphthalocyanine or Zinc Porphyrin Noncovalently Linked to Single-Wall Carbon Nanotubes for Photoinduced Electron Transfer", *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 6947-6955.
- [54] a) M. Prato, M. Maggini, "Fulleropyrrolidines: A Family of Full-Fledged Fullerene Derivatives", *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 519-526; b) M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, "Addition of azomethine ylides to C₆₀: synthesis, characterization, and functionalization of fullerene pyrrolidines", *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 9798-9799. Para la versión quirál véase: c) S. Filippone, E. E. Maroto, Á. Martín-Domenech, M. Suarez, N. Martín, "An efficient approach to chiral fullerene derivatives by catalytic enantioselective 1,3-dipolar cycloadditions", *Nat. Chem.*, **2009**, *1*, 578-582. d) E. Maroto, M. Izquierdo, S. Reboredo, J. Marco-Martínez, S. Filippone, N. Martín, "Chiral Fullerenes from Asymmetric Catalysis", *Acc. Chem. Res.*, **2014**, *47*, 2660-2670.

- [55] a) N. Miyaura, A. Suzuki, "Stereoselective synthesis of arylated (E)-alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalyst", *Chem. Commun.*, **1979**, 866-867. b) K. Matos, J. A. Soderquist, "Alkylboranes in the Suzuki-Miyaura Coupling: Stereochemical and Mechanistic Studies", *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 461-470. c) E. Elmalem, F. Biedermann, K. Johnson, R. H. Friend, W. T. Huck, "Synthesis and photophysics of fully pi-conjugated heterobis-functionalized polymeric molecular wires via Suzuki chain-growth polymerization", *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 17769-17777.
- [56] a) T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, "Palladium(0)-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Alkoxydiboron with Haloarenes: A Direct Procedure for Arylboronic Esters", *J. Org. Chem.*, 1995, **60**, 7508-7510. b) S. Lin, Z.-Q. Yang, B. H. B. Kwok, M. Koldobskiy, C. M. Crews, S. J. Danishefsky, "Total Synthesis of TMC-95A and -B via a New Reaction Leading to Z-Enamides. Some Preliminary Findings as to SAR.", *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 6347-6355.
- [57] J. Otsuki, K. Iwasaki, Y. Nakano, M. Itou, Y. Araki, O. Ito, "Supramolecular Porphyrin Assemblies through Amidinium-Carboxylate Salt Bridges and Fast Intra-Ensemble Excited Energy Transfer", *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 3461-3466.
- [58] A. J. Moore, M. R. Bryce, "Generation and Trapping of Phosphorus Stabilized 4,5-Ethylenedithio-1,3-dithiol-2-ide Carbanions: Synthesis of Ethylenedithio-1,3-dithiafulvalenes" *Synthesis*, **1991**, 26-28.
- [59] a) H. O. House, D. G. Koepsell, W. J. Campbell, "Synthesis of some diphenyl and triphenyl derivatives of anthracene and naphthalene", *J. Org. Chem.*, **1972**, 37, 1003-1011; b) R. W. Higgins, C. L. Hilton, S. D. Deochar, "A Nuclear Synthesis of 2-Iodoanthraquinone", *J. Org. Chem.*, **1951**, 16, 1275-1277.
- [60] a) B. Charleux, C. Copéret, E. Lacôte, *Chemistry of Organo-Hybrids: Synthesis and characterization of functional Nano-objects*, Wiley, **2015**. b) F. Giacalone, M.A. Herranz, N. Martín, *Carbon Nanostructures: Covalent and Macromolecular Chemistry*, "Supramolecular Chemistry of Fullerenes and Carbon Nanotubes" Wiley-VCH, Eds. N. Martín, J.-F. Nierengarten **2012**.
- [61] a) J. L. Bahr, J. M. Tour, "Highly Functionalized Carbon Nanotubes Using in Situ Generated Diazonium Compounds",

- Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 3823-3824. b) J. M. Tour, C. A. Dyke, M. P. Stewart, F. Maya, "Diazonium-Based Functionalization of Carbon Nanotubes: XPS and GC-MS Analysis and Mechanistic Implications", *Synlett*, **2004**, 155-160.
- [62] a) M. Ratner, "Photochemistry: Electronic motion in DNA", *Nature*, **1999**, *397*, 480-481. b) M. W. Grinstaff, "How Do Charges Travel through DNA?-An Update on a Current Debate", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 3629-3635.
- [63] J. D. Watson, F. H. C. Crick, "Molecular Structure of Nucleic Acids: A Structure for Deoxyribose Nucleic Acid", *Nature* **1953**, *171*, 737-738.
- [64] D. D. Eley, D. I. Spivey, "Semiconductivity of organic substances. Part 9.-Nucleic acid in the dry state", *Transactions of the Faraday Society*, **1962**, *58*, 411-415.
- [65] F. D. Lewis, H. Zhu, P. Daublain, T. Fiebig, M. Raytchev, Q. Wang, V. Shafirovich, "Crossover from Superexchange to Hopping as the Mechanism for Photoinduced Charge Transfer in DNA Hairpin Conjugates", *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 791-800.
- [66] a) T. Takada, K. Kawai, X. Cai, A. Sugimoto, M. Fujitsuka, T. Majima, "Charge Separation in DNA via Consecutive Adenine Hopping", *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 1125-1129. b) V. Shafirovich, A. Dourandin, W. Huang, N. P. Luneva and N. E. Geacintov, "Electron transfer at a distance induced by site-selective photoionization of 2-aminopurine in oligonucleotides and investigated by transient absorption techniques", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, *2*, 4399-4408.
- [67] Y. Hizume, T. Tashiro, R. Charvet, Y. Yamamoto, A. Saeki, S. Seki, T. Aida, "Chiroselective Assembly of a Chiral Porphyrin-Fullerene Dyad: Photoconductive Nanofiber with a Top-Class Ambipolar Charge-Carrier Mobility", *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 6628-6629.
- [68] J. Marco-Martínez, V. Marcos, S. Reboredo, S. Filippone, N. Martín, "Asymmetric Organocatalysis in Fullerenes Chemistry: Enantioselective Phosphine-catalyzed Cycloaddition of Allenates onto C₆₀", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 5115-5119.
- [69] M. S. Markoulides, C. G. Efthymiou, A. J. Tasiopoulos, N. Chronakis, "Design and Synthesis of new Nanosized C3-Symmetrical Tricarboxylic Acids: Key Elongated Ligands for the

- Preparation of Highly Porous MOFs”, *Synlett*, **2015**, 26, 2659-2662.
- [70] V. Percec, M. Peterca, T. Tadjiev, X. Zeng, G. Ungar, P. Leowanawat, E. Aqad, M. R. Imam, B. M. Rosen, U. Akbey, R. Graf, S. Sekharan, D. Sebastiani, H. W. Spiess, P. A. Heiney, S. D. Hudson, “Self-Assembly of Dendronized Perylene Bisimides into Complex Helical”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 12197–12219.
- [71] Y. Berger, M. Berger-deguee, A. Castonguay, “Carbon-13 nuclear magnetic resonance studies of anthraquinones. Part III—correlation of substituent effects for 2-substituted anthraquinones” *Organic Magnetic Resonance* **1981**, 15, 244-247.
- [72] F. G. Brunetti, C. R. Nieto, J. López-Andarias, C. Atienza, J. L. López, D. M. Guldi, N. Martín, “Self-Ordering Electron Donor–Acceptor Nanohybrids Based on Single-Walled Carbon Nanotubes Across Different Scales”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2180-2184.
- [73] J. López-Andarias, J. L. López, C. Atienza, F. G. Brunetti, C. R. Nieto, D. M. Guldi, N. Martín, “Controlling the crystalline three-dimensional order in bulk materials by single-wall carbon nanotubes”, *Nat. Commun.*, **2014**, 5, 3763.
- [74] a) G. N. Ramanchandra, G. Kartha, “Structure of Collagen”, *Nature*, **1954**, 174, 269-270. c) G.N. Ramanchandra, G. Kartha, “Collagen Structure: The Madras Triple Helix and the Current Scenario”, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **1954**, A42, 269-270.
- [75] S. J. Watson, H. F. Gleeson, A. D’Emanuele, S. Serak, V. Grozhik, “Study of Photochromic Azobenzene Liquid Crystals as Controlled Release Drug Delivery Systems”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1999**, 331, 2235-2242.
- [76] V. K. Gupta, J. J. Skaife, T. B. Dubrovsky, N. L. Abbott, “Optical amplification of ligand-receptor binding using liquid crystals”, *Science*, **1998**, 279, 2077-2080.
- [77] S. V. Shiyonovskii, T. Schneider, I. I. Smalyukh, T. Ishikawa, G. D. Niehaus, K. Doane, C. J. Woolverton, O. D. Lavrentovich, “Real-time microbe detection based on director distortions around growing immune complexes in lyotropic chromonic liquid crystals”, *Phys. Rev. Lett. E*, **2005**, 71, 020702.
- [78] B. Bahadur (ed.), *Liquid Crystals-Application and Uses*, Vol I–III, World Scientific, Singapore, **1990**.

- [79] a) V. H. B. Göhler, T. Z. Markus, M. Kettner, G. F. Hanne, Z. Vager, R. Naaman, H. Zacharias, "Spin selectivity in electron transmission through self-assembled monolayers of double-stranded DNA", *Science*, **2011**, 331, 894-897. b) D. H. W. R. Naaman, "Chiral-Induced Spin Selectivity Effect", *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, 3, 2178-2187. c) D. H. W. R. Naaman, "Spintronics and chirality: spin selectivity in electron transport through chiral molecules" *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2015**, 66, 263-281.
- [80] A. M. Giroud-Godquin, J. Billard, "Un Organométallique Disquogène Thermotrope" *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1981**, 66, 147-150.
- [81] E. Fontes, P. A. Heiney, W. H. De Jeu, "Liquid-crystalline and helical order in a discotic mesophase", *Phys. Rev. Lett.*, **1988**, 61, 1202-1205.
- [82] E. Fan, J. Yang, S. J. Geib, T. C. Stoner, M. D. Hopkins, A. D. Hamilton, "Hydrogen-bonding control of molecular aggregation: self-complementary subunits lead to rod-shaped structures in the solid state", *Chem. Commun.*, **1995**, 1251-1252.
- [83] M. P. Lightfoot; F. S. Mair; R. G. Pritchard; J. E. Warren, "New supramolecular packing motifs: π -stacked rods encased in triply-helical hydrogen bonded amide strands", *Chem. Commun.* **1999**, 1945-1946.
- [84] J. J. van Gorp, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, "C₃-Symmetrical Supramolecular Architectures: Fibers and Organic Gels from Discotic Triamides and Trisureas", *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 14759-14769.
- [85] a) M. M. J. Smulders, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, "Insight into the Mechanisms of Cooperative Self-Assembly: The "Sergeants-and-Soldiers" Principle of Chiral and Achiral C₃-Symmetrical Discotic Triamides", *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 606-611. b) A. J. Wilson, J. van Gestel, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, "Amplification of chirality in benzene tricarboxamide helical supramolecular polymers", *Chem. Commun.*, **2006**, 4404-4406.
- [86] J. J. Van Gorp, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, "Supramolecular Architectures of C₃-Symmetrical and Asymmetrical Discotics", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2003**, 397, 191-205.

- [87] a) R. van Hameren, A. M. van Buul, M. A. Castriciano, V. Villari, N. Micali, P. Schon, S. Speller, L. M. Scolaro, A. E. Rowan, J. A. Elemans, R. J. Nolte, "Supramolecular porphyrin polymers in solution and at the solid-liquid interface", *Nano Lett.*, **2008**, 8, 253-259. b) N. Veling, R. van Hameren, A. M. van Buul, A. E. Rowan, R. J. Nolte, J. A. Elemans, "Solvent-dependent amplification of chirality in assemblies of porphyrin trimers based on benzene tricarboxamide", *Chem Commun*, **2012**, 48, 4371-4373. c) P. S. R. van Hameren, A. M. van Buul, J. Hoogboom, S. V. Lazarenko, J. W. Gerritsen, H. Engelkamp, P. C. M. Christianen, H. A. Heus, J. C. Maan, T. Rasing, S. Speller, A. E. Rowan, J. A. A. W. Elemans, R. J. M. Nolte, "Macroscopic Hierarchical Surface Patterning of Porphyrin Trimers via Self-Assembly and Dewetting", *Science*, **2006**, 314, 1433-1436.
- [88] A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, A. R. A. Palmans, H. Kooijman and A. L. Spek, "Hydrogen-bonded porous solid derived from trimesic amide", *Chem. Commun.*, **1997**, 2247-2248.
- [89] L. Brunsveld, H. Zhang, M. Glasbeek, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, "Hierarchical Growth of Chiral Self-Assembled Structures in Protic Media", *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 6175-6182.
- [90] M. H. C. J. van Houtem, F. Benaskar, C. F. C. Fitie, R. Martin-Rapun, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, "Helical self-assembly and co-assembly of fluorinated, preorganized discotics", *Org. Biomol. Chem.*, **2012**, 10, 5898-5908.
- [91] M. A. Gillissen, M. M. Koenigs, J. J. Spiering, J. A. Vekemans, A. R. Palmans, I. K. Voets, E. W. Meijer, "Triple helix formation in amphiphilic discotics: demystifying solvent effects in supramolecular self-assembly", *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 336-343.
- [92] R. S., Hodges, "Unzipping the secrets of coiled-coils", *Curr. Biol.*, **1992**, 2, 122-124.
- [93] I. Danila, F. Riobe, F. Piron, J. Puigmarti-Luis, J. D. Wallis, M. Linares, H. Agren, D. Beljonne, D. B. Amabilino, N. Avarvari, "Hierarchical chiral expression from the nano- to mesoscale in synthetic supramolecular helical fibers of a nonamphiphilic C3-symmetrical pi-functional molecule", *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 8344-8353.

-
- [94] I. Danila, F. Riobe, J. Puigmarti-Luis, A. Perez del Pino, J. D. Wallis, D. B. Amabilino, N. Avarvari, "Supramolecular electroactive organogel and conducting nanofibers with C₃-symmetrical architectures", *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 4495-4504.
- [95] a) J. S. Lindsey, H. C. Hsu, I. C. Schreiman, "Synthesis of tetraphenylporphyrins under very mild conditions", *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4969-4970. b) J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, "Rothmund and Adler-Longo reactions revisited: synthesis of tetraphenylporphyrins under equilibrium conditions", *J. Org. Chem.*, **1987**, *52*, 827-844.
- [96] M. Swiontek, Z. J. Kaminski, B. Kolesinska, D. Seebach, "Visible-Light Microscopic Discovery of Up to 150 μ m Long Helical Amyloid Fibrils Built of the Dodecapeptide H-(Val-Ala-Leu)₄ - OH and of Decapeptides Derived from Insulin", *Chem Biodivers*, **2016**, *13*, 1111-1117.
- [97] R. Balasaravanan, A. Siva, "Synthesis, characterization and aggregation induced emission properties of anthracene based conjugated molecules", *New J. Chem.*, **2016**, *40*, 5099-5106.